



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI

ВЫП. 3 (41)

Январь 1975 г.

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

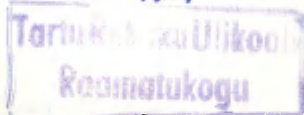
ТОМ XI  
ВЫП. 3 (41)  
Январь 1975 г.

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.Пальм (отв. редактор), Ю.Халдна, А.Тальвик

Ah.



3624 2574

KUSTUTATUD

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том XI

Вып. 3(41)

Январь 1975 г.

На русском языке

Тартуский государственный университет

ЭССР, г.Тарту, ул.Пийксоли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм

---

Сдано в печать 23/IV 1975 г. Бумага печатная № I.  
30x42. 1/4. Печ. листов 12,75 (условных 11,85) Учетно-  
надат. листов 9,63. Тираж 400 экз. Зак. № 679. МВ 03373  
Типография ТТУ, ЭССР, г.Тарту, ул.Пийксоли, 14.  
Цена 1 руб.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

А.А. Попов, Э.Ф. Вайнштейн, С.Г. Энтелис, Комплексообразование простых полиэфиров и полиацеталей с диэтилалюминийхлоридом.	543
Л.П. Пивоваревич, Л.А. Кутуля, Ю.Н. Суров, Л.М. Сатановский, С.В. Цукерман, Исследование бензилиденаце- тонов и их некоторых гетероциклических аналогов методом ИК-спектроскопии.	547
В.С. Шкляев, Б.Б. Александров, Реакцион- ная способность соединений с диарилметилльной группой. XXV Использование корреляционных уравне- ний для изучения ионизации I, I'-диарил-2 (N-бензил- амино)этанолов в серной кислоте.	563
В.С. Шкляев, В.И. Панцуркин, Внутримолеку- лярные взаимодействия в аминоксидах замещенных бензойных кислот.	571
В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Исследование кине- тики щелочного гидролиза замещенных фениловых эфи- ров п-толуолсульфокислоты. IX Гидролиз о- $\text{COO}^-$ -фе- нилтозилата. Количественная интерпретация солевого эффекта в рамках электростатической модели.	579
В.М. Нуммерт, М.К. Уудам, Исследование кине- тики щелочного гидролиза замещенных фениловых эфи- ров п-Толуолсульфокислоты. X Гидролиз о- и п- $\text{SO}_3^-$ -фенилтозилатов при различных температурах в воде.	599
В.М. Нуммерт, И.Г. Алакivi, Изучение кине- тики гидролиза бензоатов. У Щелочной гидролиз п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоатов при различных температурах в воде.	609
В.М. Нуммерт, Некоторые формальные закономерности солевых эффектов для субстратов с заряженным за- местителем.	617

Ю.Л. Х а л д н а, Определение $pK_a$ слабых оснований методом перекрывания в случае протонирования по дегидратационной схеме.....	633
З.П. Г о л о в и н а, С.В. Б о г а т к о в, Е.М. Ч е р к а с о в а, Влияние структуры реагентов на скорость ацилирования спиртов в присутствии третичных аминов.....	639
А. Т у у л м е т с, Влияние растворителя на реакцию Гриньяра. XIV Равновесие Шленка.....	649
Н.А. К о г а н, Индолил-3-фенилметилкатионы.....	655
М.М. К а р е л ь с о н, В.А. П а л ь м, Расчет энергии водородной связи в структуре льда методом электростатического взаимодействия дробных зарядов.....	663
М.М. К а р е л ь с о н, Рассмотрение ионной гидратации в газовой фазе методом электростатического взаимодействия дробных зарядов.....	675
Т.Н. М о т о р о в а, (Т.Н. Б ы х о в с к а я), О.Н. В л а с о в, И.А. М е л ь н и к о в а, Н.Н. М е л ь н и к о в, Влияние природы нуклеофила на скорость замещения атома хлора в хлорпроизводных симм-триазина.....	681
А.О. К ы р г е с а а р, В.А. П а л ь м, Кинетика и механизм реакции насыщенных алифатических спиртов с $HSI$ в безводных спиртах.....	693
М.П. Х ы р а к, В.А. П а л ь м, У.И.С о о г е н б и т с, Кинетическое исследование реакции образования реактива Гриньяра. I. Уточнение кинетических параметров и схемы механизма реакции.....	705
М.П. Х ы р а к, В.А. П а л ь м, У.И.С о о г е н б и т с, Кинетическое исследование реакции образования реактива Гриньяра. 2. Влияние строения галогенида и растворителя на кинетику реакции образования магнийорганических соединений.....	717

М.П. Хырак, У.И. Соогенбитс, Кинетическое исследование реакции образования реактива Гриньяра.	
3. Исследование закономерностей для индукционного периода.....	731
Б.А. Трофимов, В.Б. Модонов, Т.Н. Баженова, Н.А. Недоля, В.В. Кейко, Корреляционный анализ зависимости дипольный момент - структура в ряду простых виниловых эфиров.....	745

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИ- АЦЕТАЛЕЙ С ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДОМ

Попов А.А., Вайнштейн Э.Ф., Энтелис С.Г.

Институт химической физики АН СССР г.Москва

Поступило 22 апреля 1974 г.

Методом микрокалориметрии изучалась донорная активность различных по химическому строению полимерных лигандов класса простых полиэфиров и полиацеталей в реакции комплексообразования с  $V$ -акцептором — диэтилалюминийхлоридом. Измерена энергия  $\rho\mathcal{K}$ -сопряжения у полифениленоксида.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в количественном изучении реакции комплексообразования низкомолекулярных доноров с  $\pi$ -акцепторами, изучение аналогичной реакции с полимерными лигандами, существу, только начинается.

## Методика эксперимента.

Методика эксперимента, а также получение и очистка полиэтиленгликоля (ПЭГ), диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) и растворителя подробно описаны в работе<sup>1</sup>.

Политетрагидрофуран (ПТГФ),  $[-O(CH_2)_4-]_n$ , получался в массе при  $T=-30^\circ C$ , катализатором служила система тетрагидрофуран — трехфтористый бор — окись пропилена,  $M=7800$  и  $M=2160$ .

Полидиоксолан (ПДО),  $(-OCH_2-OCH_2CH_2-)_n$ , получался полимеризацией диоксолана в массе, катализатором служил эфират  $BF_3$ ,  $T=0^\circ C$ ,  $M=34000$ ,  $M=17000$ .



Политриоксакан (ПТО),  $[-\text{OCH}_2(\text{OCH}_2\text{OH})_2-]_n$ , получался полимеризацией в бензоле, катализатор -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц.,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $M=5500$  и  $M=11000$ .

Полифениленоксид (ПФО)  $[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$ , получался из парабромфенола,  $M=1012$ .

Образцы полимеров очищались осаждением. Перед проведением исследования образцы полимеров вакуумировались ( $10^{-3} + 10^{-5}$  мм.рт.ст.) в течение нескольких суток в тонком слое при  $T=50-60^\circ\text{C}$ . Молярная концентрация компонентов менялась в широких пределах от  $10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/литр.

#### Экспериментальные результаты.

На микрокалориметре типа Кальве были получены теплоты образования аддуктов I:I изучаемых полимерных доноров с ДЭАХ.

В таблице I приведены тепловые эффекты реакции комплексообразования ( $25^\circ\text{C}$ , растворитель - толуол):

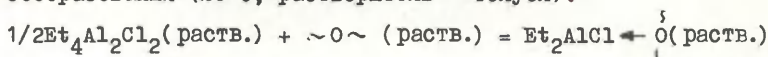


Таблица I

Теплоты образования комплекса I:I различных доноров с ДЭАХ

Донор	$\alpha$	$\Delta H$ , ккал/моль
ПЭГ	$\gg I$	$23,3 \pm 0,5$
ПТИФ	$\sim I$	$25,0 \pm 0,5$
ПТО	$> 8$	$23,4 \pm 0,5$
ПДО	$> 2,5$	$23,7 \pm 0,5$
ПФО	$\geq I$	$17,4 \pm 0,5$
$(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{O}$		$21,7 \pm 0,5$
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$		$22,2 \pm 0,5$

Примечание:  $\Delta H$  равна выделенному при реакции количеству тепла, отнесенному к находящемуся в недостатке мономер-



ному ДЭАХ (без учета теплоты диссоциации).  $\alpha_c = C_0 : C_A$ , где  $C_0$  и  $C_A$  молярные концентрации полимера в расчете на мономерное звено (или средний фрагмент с атомом кислорода в случае ПДО и ПТО) и мономерный ДЭАХ соответственно.

#### Обсуждение экспериментальных результатов.

Обращает на себя внимание несколько большая теплота образования комплекса в случае полимерного донора (в среднем на 1,8 ккал/моль).

В литературе<sup>2,3</sup> приведены многочисленные случаи отличия активности реакционных центров, находящихся в макроцепи в низкомолекулярном аналоге. Это часто связано с электростатическим, пространственным и другими влияниями соседних звеньев ("эффект цепи"), а также конфигурационной, конформационной и надмолекулярной организациями макромолекул.

Наблюдаемое нами различие, видимо, можно отнести за счет "эффекта цепи", так как различие в теплотах мономерных и полимерных доноров наблюдалось для различных  $C_0$ .

Донорная активность полимерных лигандов различается незначительно, что наблюдается и для низкомолекулярных простых эфиров с различным в аналогичной реакции с  $\nu$ -акцепторами<sup>4</sup>.

Для ПФО величина  $\Delta H$  составляет  $-17,4 \pm 0,5$  ккал/моль, тогда как среднее значение  $\Delta H$  для остальных полимеров равно  $-23,8$  ккал/моль. Разность близка к 6,4 ккал/моль. Такое существенное уменьшение теплоты комплексобразования, видимо, связано с  $\rho\pi$ -сопряжением.

Сравнивая полученную величину с литературными данными<sup>4</sup> по энергиям  $\rho\pi$ -сопряжения можно отметить близость к  $E_C$  соединений типа  $Ph-O-R$  (где  $R$ -алифатический радикал), а не  $Ph-O-Ph$ . Близость энергии  $\rho\pi$ -сопряжения в полимере, равная 6,4 ккал/моль, к величине  $E_C$  в соединениях типа  $Ph-O-R$ , видимо, связана с тем, что в обоих случаях на атоме кислорода приходится одно фенильное кольцо.

## Л и т е р а т у р а .

1. А.А.Попов, Э.Ф.Вайнштейн, С.Г.Энтелис "Реакционная способность органических соединений, VII, 825 (1970).
2. Г.Моравец, в кн. "Химические реакции полимеров", I, Мир, М., 1967.
3. Плате Н.А., в кн. "Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул", Наука, М., 1968.
4. Гурьянова Е.Н., И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм, в кн. "Донорно-акцепторная связь", Химия, М., 1973.

## ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНОВ И ИХ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Л.П.Пивоваревич, Л.А.Кутуля, Д.Н.Суров, Л.М.Сатаповский,  
С.В.ЦукерманХарьковский государственный университет им. А.М.Горького  
Кафедра органической химии

Харьков, СССР

Поступило 1 октября 1974 г.

Измерены ИК-спектры 2-фурфурилиденацетона, замещенных бензилиден- и 2-тиенилиденацетонов в растворах в четыреххлористом углероде, тетрахлорэтилене и в твердой фазе. Установлено, что в растворах эти соединения находятся в виде равновероятной смеси *S*-транс и *S*-цис-конформеров. В кристаллическом состоянии большинства исследованных соединений (за исключением бензилиден-, *p*-диметиламинобензилиден- и 5-нитро-2-тиенилиденацетонов) преобладающей является *S*-транс-форма. Проведен корреляционный анализ величин карбонильных частот ( $\nu_{C=O}$ ) и выявлена большая проводимость электронных влияний заместителей в *S*-транс-конформерах бензилиденацетонов по сравнению с *S*-цис, в то время как для поворотных изомеров 2-тиенилиденацетонов наблюдается тенденция противоположного характера.

Продолжая исследование конформаций и физико-химических свойств  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов в зависимости от их строения / 1-3 /, мы решили изучить ИК-спектры замещенных бензилиден- и гетарилиденацетонов (см. табл. I). Наряду с решением некоторых вопросов конформаций этих молекул, мы поставили себе целью с помощью корреляционного анализа охарактеризовать влияние гетероциклических радикалов и за-

местителей в бензольном и тиафеновом ядрах на характерные колебания карбонильной группы и оценить проводимость электронных влияний исследуемыми системами.

### Экспериментальная часть

Исследуемые карбонильные соединения синтезировали путем конденсации Кляйзена-Шмидта соответствующих ароматических или гетероциклических альдегидов с ацетоном в щелочной среде / 4,5 /, за исключением 5-нитро-2-тиенилиденацетона, полученного нитрованием 2-тиенилиденацетона азотной кислотой / 6 /. Все кетоны очищались хроматографированием их растворов в смеси бензол - гексан (1:9) на окиси алюминия с последующим фракционированием в вакууме или перекристаллизацией из водного метанола.

ИК-спектры измерялись на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле или таблетках KBr и в растворах в четыреххлористом углероде и тетрахлорэтилене при концентрации кетонов 0,1 М в области  $700-1800\text{ см}^{-1}$  в кюветах с окошками из NaCl и толщиной слоя 0,01 см. Измерения  $\nu_{C=O}$  проводили 6-8 раз и полученные значения обрабатывали статистически с доверительной вероятностью 0,95.

### Обсуждение результатов

Все исследованные соединения в соответствии с их способом получения представляют собой по расположению заместителей у алифатической двойной связи транс-изомеры, что подтверждается наличием в их спектрах характерного поглощения внеплоскостных деформационных колебаний водородов транс-этиленовой группы - ровки при  $980-980\text{ см}^{-1}$ .

В области  $1600-1700\text{ см}^{-1}$  для всех исследуемых кетонов в растворах в четыреххлористом углероде и тетрахлорэтилене наблюдаются три интенсивные полосы поглощения (см., напр. рис. I). Первую полосу, находящуюся в области  $1598-1619\text{ см}^{-1}$  (табл. I) мы относим к колебаниям двойной алифатической связи, две другие при  $1666-1679$  и  $1684-1706\text{ см}^{-1}$  - к валентным колебаниям карбонильной группы *s*-транс и *s*-цис-конформеров исследуемых

Таблица I

Спектральные характеристики кетонов общей формулы  $R-CH=CH-CO-CH_3$ 

№ пп	R	$\nu_{CO}, \text{см}^{-1} (CCl_4)$		$\nu_{C=C}$	$\nu_{OO} (C_2Cl_4)$		$\nu_{C=C}$	$\nu_{CO} (\text{вазел. масло})$	
		S-цис	S-транс		S-цис	S-транс		S-цис	S-транс
I	фенил	1697, 0 <sup>ж</sup>	1674, 8 <sup>ж</sup>	1614	1697	1679	1614	1695	1681
II	4-толил	-	-	-	1695	1677	1613	1690	1670
III	4-анизил	1693, 2 <sup>ж</sup>	1670, 1 <sup>ж</sup>	1604	1696	1670	1607 <sup>жж</sup>	-	1660
IV	4-бифенил	1696, 9 <sup>ж</sup>	1674, 0 <sup>ж</sup>	-	1697	1676	1610 <sup>жж</sup>	-	-
V	4-диметиламинофенил	1688, 9 <sup>ж</sup>	1666, 0 <sup>ж</sup>	1603	1690	1666	1603 <sup>жж</sup>	1679	1657 <sup>жжж</sup>
VI	4-хлорофенил	1693, 2 <sup>ж</sup>	1677, 2 <sup>ж</sup>	-	1701	1683	1617 <sup>жж</sup>	1685	1660
VII	4-нитрофенил	1702, 0 <sup>ж</sup>	1680, 8 <sup>ж</sup>	-	1706	1684	1614 <sup>жж</sup>	1691	1668
VIII	2-тиенил	1693	1674	1605	1684	1675	1604	1680	1670
IX	5-метил-2-тиенил	1692	1672	1602	1693	1673	1599 <sup>жж</sup>	1687	1666
X	5-фенил-2-тиенил	1695	1676	1601	1693	1674	1598 <sup>жж</sup>	-	1662
XI	5-хлор-2-тиенил	1695	1677	1604	1696	1677	1601 <sup>жж</sup>	-	1665
XII	5-бром-2-тиенил	1696	1677	1600	1695	1677	1602 <sup>жж</sup>	-	1670
XIII	5-китро-2-тиенил	1702	1681	1607	1702	1682	1607	1696	1670
XIV	2-фурил	1695	1674	1617	1693	1673	1619	-	1668

ж) Значения  $\nu_{CO}$  взяты из работ /4/; выписаны  $\nu_{C=C}$  и /4/ не приведены.жж) Приведены  $\nu_{C=C}$  только S-цис-форм; кроме того, наблюдаются очень слабые полосы или не-регионы при 1612-1614  $\text{см}^{-1}$  для VII, IX - XII и при 1620 - 1625  $\text{см}^{-1}$  для III и IV ( $\nu_{C=C}$ -транс).

жжж) Спектры сканировались в таблицах КВг.





$\nu_{C=C}$  *s*-транс-конформеров проявляются большей частью в виде малоинтенсивных полос или перегибов при 1612–1614  $\text{см}^{-1}$  для гетероциклических кетонов и при 1620–1625  $\text{см}^{-1}$  для бензилиденацетонов (рис. 1).

Исследованные ранее халконы  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$  из-за значительных стерических затруднений, возникающих между о-водородом ацетофенонового фрагмента и  $\beta$ -водородом виниленовой группы, находятся в растворах преимущественно в виде *s*-цис-форм / 1,2 /. Так как при замене бензольного ядра на метильную группу элиминируются стерические препятствия, у бензилиденацетонов облегчается вращение вокруг одинарной C–C связи, находящейся между двумя двойными (C=O и C=C), и они существуют одновременно в двух конформациях. Соотношение концентраций конформеров, находящихся в растворах, в первом приближении можно характеризовать отношением их оптических плотностей в максимумах соответствующих карбонильных полос. Величина этого отношения  $K = \frac{\epsilon_{\text{с-транс}}^{\nu_{\text{C=O}}}}{\epsilon_{\text{s-цис}}^{\nu_{\text{C=O}}}}$  для изученных кетонов в среднем равна 1,5. Строго это отношение зависит не только от относительных концентраций двух поворотных изомеров, но и от различия в величинах коэффициентов молярного поглощения соответствующих полос  $\nu_{\text{C=O}}$ . Поскольку известно, что карбонильное поглощение соединений с *s*-транс-конформацией более интенсивно, чем таковое для *s*-цис-форм / 8 /, полученная величина *K* отличается от единицы, по-видимому, в основном за счет этого фактора. Следовательно, можно считать в первом приближении, что исследуемые бензилиденацетоны существуют в растворах в виде равновероятной смеси обоих конформеров, что является следствием небольшого различия в величинах их энергий / 12 /. Малое различие в энергиях конформеров подтверждает и тот факт, что соотношение оптических плотностей полос  $\nu_{\text{C=O}}$  бензилиденацетона в растворе тетрагидрофурана не изменяется при повышении температуры от 20 до 105°K. Интересно отметить, что у 2-тиенилиденацетонов и 2-фурфурилиденацетона отношение *K* ниже и равно 1,2.

\* При повышении температуры наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности обеих полос, что связано с температурной зависимостью их коэффициентов молярного поглощения / 13 /.



Ранее / I, 2 / было установлено, что халкон и его аналоги существуют в твердой фазе только в *s*-цис-форме, которая, по-видимому, более удовлетворяет требованиям плотной упаковки в кристаллической решетке. Интересно было проверить, имеет ли место это явление в случае бензилиденацетонов и их аналогов. В измеренном нами ИК-спектре расплавленного бензилиденацетона ( т. пл. 33° ) ( рис. I, б ), так же как и для его растворов, интенсивность полосы  $\nu_{0=0}$  *s*-транс-формы значительно больше, чем *s*-цис, что согласуется и с недавно опубликованными данными / IO /. Однако при самопроизвольной кристаллизации расплава этого кетона на пластинках из хлористого натрия *s*-транс-форма в значительной степени переходит в *s*-цис, и в соответствующем ИК-спектре ( рис. I, г ) интенсивность полосы  $\nu_{CO}$  *s*-цис-изомера уже значительно превышает таковую для *s*-транс-конформера. Аналогичный характер спектра наблюдается и для суспензии бензилиденацетона в вазелиновом масле ( рис. I, в ). Таким образом, в случае бензилиденацетона *s*-цис-конформация также является более выгодной в кристаллическом состоянии, чем *s*-транс. Интересно, что при резком охлаждении расплава бензилиденацетона до температуры жидкого азота образуется, по-видимому, метастабильное кристаллическое состояние этого кетона, при котором он находится в виде *s*-транс-конформера / IO /. Количество *s*-транс-формы в кристаллическом бензилиденацетоне существенно увеличивается также при прессовании в таблетки с бромистым калием, причем соотношение интенсивностей полос  $\nu_{CO}^{s-транс} / \nu_{CO}^{s-цис}$  заметно зависит от условий приготовления таблеток: степени растирания вещества с KBr, продолжительности прессования, давления. Подобное явление изменения конформации органических веществ при прессовании в таблетки из галогенидов щелочных металлов наблюдалось и другими авторами / I4 /. Возможность изменения конформационного состава кристаллического бензилиденацетона в вышеуказанном случае, по-видимому, связана с малой разницей в энергиях его *s*-транс и *s*-цис-форм и низкой температурой плавления, облегчающей образование так называемого „пластического“ кристаллического состояния / I5 /.

При рассмотрении ИК-спектров замещенных бензилиденацетонов

и их аналогов в твердой фазе обнаружена значительная зависимость конформаций молекул от характера заместителя в гетероароматическом радикале или от природы последнего, в отличие от растворов этих соединений, где соотношение конформеров сравнительно мало меняется. Так, на основе сопоставления интенсивностей полос  $\nu_{\text{CO}}$  возможных конформеров\* можно сделать заключение, что для 4-диметиламинобензилиденацетона (У) значительно преобладает *s*-цис-конформация, но 4-хлор- (VI), 4-нитробензилиден- (VII) и 4-анизальацетона (III) в твердой фазе имеют преимущественно *s*-транс-структуру. В спектрах этих последних соединений значительно усиливается поглощение  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  *s*-транс-формы ( в растворах проявляется только в виде перегибов на высокочастотной стороне полосы  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  *s*-цис ), становясь сравнимым или даже более интенсивным, чем полоса  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  *s*-цис и одновременно наблюдается снижение интенсивности или исчезновение полос  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  *s*-цис. Например, как видно из рис. 2, в спектре анизальацетона (III) в твердой фазе наблюдается интенсивная полоса при  $1634 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  *s*-транс-конформера ), которая в растворе проявляется только слабым перегибом. Одновременно наблюдается исчезновение поглощения  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  *s*-цис-формы, однако присутствие все же некоторого ее количества можно идентифицировать по поглощению  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  при  $1601 \text{ см}^{-1}$ , поскольку, как известно, для *s*-цис-форм часто характерна большая интенсивность  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , чем  $\nu_{\text{C}=\text{O}}/8/$ .

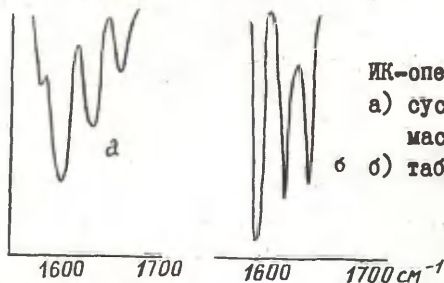


Рис. 2  
ИК-спектр анизальацетона:  
а) суспензия в вазелиновом масле,  
б) таблетка бромистого калия.

Значения  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в твердой фазе на  $6-12 \text{ см}^{-1}$  ниже, чем в растворах.

5-Транс-конформацию в кристаллическом состоянии имеют также фурфурилиденацетон (XIV), 5-хлор- (XI), 5-бром- (XII), 5-фенил-2-тиенилиденацетоны, однако спектр кристаллического 5-нитро-2-тиенилиденацетона (XIII) указывает на значительное преобладание *s*-цис-формы по сравнению с *z*-транс. Для низкоплавких 4-метилбензилиден- (II) и 2-тиенилиден- (VIII)-ацетонов характер спектров конденсированной фазы (расплава) практически не отличается от таковых для растворов. Вероятно, все эти различия связаны с неодинаковым строением кристаллической решетки различных арилиденацетонов.

Исследование ИК-спектров бензилиденацетонов и их тиюфеновых и фуранового аналогов в твердой фазе позволяет отметить также ряд других особенностей. Так, если для растворов интенсивность поглощения  $\nu_{C=C}$  *s*-транс-конформеров значительно меньше, чем  $\nu_{C=O}$ , что находится в соответствии с литературными сведениями для других  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов / 8 /, то в спектрах твердой фазы фурфурилиденацетона (XIV) и некоторых 2-тиенилиденацетонов (X-XII) интенсивность  $\nu_{C=C}$  этих форм по крайней мере сопоставима с соответствующим поглощением  $\nu_{C=O}$ . По-видимому, относительные изменения дипольных моментов этих связей в процессе валентных колебаний, определяющие их относительную интенсивность, для молекул в кристаллической решетке значительно отличаются от таковых в случае разбавленных растворов. Следовательно, соотношение интенсивностей полос  $\nu_{C=O}$  и  $\nu_{C=C}$  в спектрах твердых фаз, в отличие от растворов, не всегда может служить надежным критерием для определения конформации, а следует руководствоваться прежде всего величинами  $\nu_{C=O}$ .

В спектрах исследуемых соединений в твердой фазе проявляется отчетливая, но очень мало интенсивная полоса поглощения в области 1637-1645  $\text{см}^{-1}$ , отсутствующая в спектрах растворов и расплавов. Характерно, что в случае 5-хлор- и 5-бром-2-тиенилиденацетонов (XI, XII) и в меньшей степени для 4-хлор-бензилиденацетона (VI) интенсивность этой полосы значительно возрастает ( см. рис. 3 ). Ее происхождение не связано с процессом прессования, поскольку эта полоса наблюдается и в спектрах твердой фазы, полученной при кристаллизации расплава

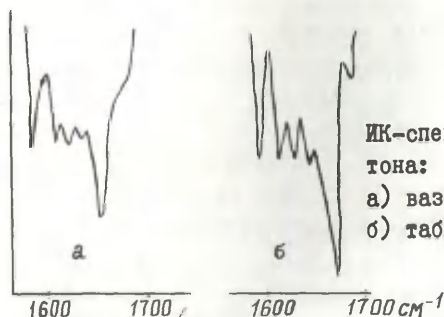


Рис. 3

ИК-спектр 4-хлорбензилиденацетона:

а) вазелиновое масло,

б) таблетка КВг.

на пластинках хлористого натрия, и в случае суспензии в вазелиновом масле. Интересно, что авторы / 9 / также указывают на появление в спектрах твердых фаз некоторых  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов новых полос, хотя не указывают конкретно их положение и не интерпретируют их происхождение. Возможно, появление в спектрах твердых фаз исследуемых соединений полосы  $1637\text{--}1645\text{ см}^{-1}$  связано со специфическими взаимодействиями в кристаллических решетках. В случае галогензамещенных кетонов не исключена также возможность появления этого интенсивного поглощения в твердой фазе за счет резонанса Ферми обортона  $\nu_{\text{C-Cl}}$  или  $\nu_{\text{C-Br}}$  с близлежащей полосой  $\nu_{\text{C=O}}$ , в то время как в растворах взаимное расположение этих полос недостаточно благоприятно для такого резонанса.

В спектре 4-нитробензилиденацетона (VII) в таблетке КВг и в суспензии в вазелиновом масле наряду с поглощением  $\nu_{\text{C=C}}$  и  $\nu_{\text{C=O}}$  *s*-транс и небольшого количества *s*-цис-конформеров наблюдается весьма интенсивная полоса поглощения при  $1712\text{ см}^{-1}$  и слабые перегибы в области  $\sim 1625$  и  $1645\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектрах растворов; при этом интенсивность пика  $1712\text{ см}^{-1}$  в спектре, измеренном в таблетке КВг, значительно выше, чем в вазелиновом масле. Можно предположить, что это соединение содержит некоторое количество цис-изомера ( $\nu_{\text{C=O}}$   $1712\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{C=C}}$   $1625\text{ см}^{-1}$ ), количество которого может возрастать в процессе прессования таблеток. Такое предположение находится в соответствии с литературными сведениями / 16 / о том, что наличие нитрогруппы в бензольном ядре стабилизирует цис-изомеры  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов.



Поскольку соотношение конформеров в растворах в ряду исследуемых соединений существенно не меняется, представлялось целесообразным и возможным исследовать зависимость величин  $\nu_{C=O}$  обоих поворотных изомеров от химического строения кетонов. Из приведенных в табл. I данных видно, что замена в бензилиденацетоне бензольного ядра на тиофеновое и фурановое сопровождается небольшим понижением величин  $\nu_{CO}$  обоих конформеров (сравн. I с VIII и XIV). Этот факт указывает на электронодонорный характер 2-фурила и 2-тиенила и согласуется со сделанными ранее выводами / 17 /. При введении в бензольное и тиофеновое ядра ненасыщенных метилкетонов электронодонорных заместителей значения  $\nu_{CO}$  понижаются, акцепторные заместители оказывают противоположное влияние.

Для количественной оценки влияния заместителей в бензольном и тиофеновом ядрах на величины  $\nu_{CO}$  мы провели корреляционный анализ с использованием как однопараметровых уравнений Гаммета, Тафта и Брауна, так и двухпараметровых уравнений типа Окава-Цуно и Свена-Лэптона / 18,19 /. Результаты проведенного корреляционного анализа приведены в табл. 2 и 3.

Из данных табл. 2 видно, что в большинстве случаев величины  $\nu_{CO}$  удовлетворительно коррелируют с различными параметрами заместителей ( $\sigma$ ,  $\sigma^0$ ,  $\sigma^+$ ), при этом нельзя отдать предпочтение какой-либо из использованных констант. При рассмотрении величин реакционных констант  $m$ , полученных как для растворов в четыреххлористом углероде, так и в тетрахлорэтилене, четко прослеживается тенденция к несколько большей чувствительности к влиянию заместителей карбонильных частот  $s$ -транс-конформеров бензилиденацетонов по сравнению с  $s$ -цис. При этом отношение реакционных констант составляет  $m_{s\text{-транс}} / m_{s\text{-цис}} = 1,11 - 1,32$ . Аналогичная закономерность недавно отмечена и при исследовании величин  $\nu_{CO}$   $s$ -транс-коричных альдегидов и  $s$ -цис-трет.бутилстирилкетонов / 20 /.

В случае 2-тиенилиденацетонов / VIII - XIII /, в особенности для величин  $\nu_{CO}$ , измеренных в четыреххлористом углероде, напротив, соответствующие реакционные константы

Таблица 2

Данные корреляционного анализа  $\nu_{\text{CO}}$  *s*-транс (т) и *s*-дис (ц)-конформеров метилкетонов по уравнениям Гаммета, Тафта и Брауна

Уравнение: $y = ax + b$		$k$	$s_a$	$s_b$	$S$	$n$
Бензильденацетон						
CCl <sub>4</sub>	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{т}} = 9,36 - 0,4$	0,98	0,7	0,3	0,9	7
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{т}} = 10,76^{\circ} - 1,4$	0,93	1,6	0,7	3,3	7
	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{ц}} = 6,06^+ + 1,2$	0,99	0,4	0,3	0,8	7
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{ц}} = 8,36 - 1,1$	0,98	0,8	0,4	1,0	7
	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{сo}} = 9,36^{\circ} - 2,0$	0,92	1,6	0,7	3,4	7
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{сo}} = 5,46^+ + 0,3$	0,99	0,2	0,2	0,2	7
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{т}} = 10,86 - 1,3$	0,99	1,9	0,9	5,3	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{т}} = 10,36^{\circ} - 2,5$	0,99	3,4	1,3	9,2	6
	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{ц}} = 7,16^+ + 0,4$	0,90	1,0	0,8	3,9	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{ц}} = 8,36 - 0,8$	0,88	0,8	0,4	2,9	6
	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{сo}} = 7,86^{\circ} - 0,3$	0,87	1,1	0,4	2,2	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{сo}} = 5,96^+ + 1,0$	0,86	3,2	1,4	9,9	6
2-тиенилиденацетон						
CCl <sub>4</sub>	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{т}} = 8,86 + 0,6$	0,95	1,4	0,5	1,1	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{т}} = 7,86^{\circ} + 0,5$	0,94	1,4	0,5	1,3	6
	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{ц}} = 7,36^+ + 1,5$	0,91	1,6	0,6	1,9	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{ц}} = 10,26 + 0,7$	0,97	1,3	0,4	0,9	6
	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{сo}} = 9,26^{\circ} + 0,5$	0,97	1,1	0,4	0,9	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{сo}} = 8,66^+ + 1,7$	0,94	1,5	0,6	1,7	6
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{т}} = 9,66 - 0,4$	0,99	0,5	0,2	0,1	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{т}} = 8,66^{\circ} - 0,5$	0,99	0,5	0,2	0,2	6
	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{ц}} = 8,36^+ + 0,6$	0,99	0,5	0,2	0,2	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{ц}} = 9,96 - 0,2$	0,98	1,1	0,4	0,7	6
	$\Delta\nu_{\text{т}}^{\text{сo}} = 9,06^{\circ} - 0,4$	0,98	0,8	0,3	0,5	6
	$\Delta\nu_{\text{сo}}^{\text{сo}} = 8,66^+ + 0,7$	0,98	1,0	0,3	0,7	6

$k$  - коэффициент корреляции,  $s_a$ ,  $s_b$  - средние квадратичные ошибки параметров  $a$  и  $b$ ,  $S$  - общая дисперсия,  $n$  - количество точек.

Таблица 3

Данные корреляционного анализа  $\nu_{\text{CO}}$  *s*-транс (т) и *s*-цис (ц) конформеров метилкетонов по уравнениям типа Дкава-Цуно и Свена-Дэптона.

	Уравнение: $\lambda = c + ax + by$	K	$s_c$	$s_a$	$s_b$	$n$
Бензилиденацетоны						
CCl <sub>4</sub>	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{т}} = 0,8 + 6,76^\circ + 5,16_R^+$	0,97	0,5	0,7	0,9	8
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{ц}} = 0,2 + 5,0^\circ + 10,2_R^+$	0,95	0,5	0,6	0,4	8
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{т}} = -0,7 + 4,96^\circ + 5,66_R^+$	0,99	0,3	0,4	0,5	8
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{ц}} = 0,4 + 3,4^\circ + 8,9_R^+$	0,96	0,5	0,7	0,9	8
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{т}} = 0,9 + 4,86^\circ + 17,16_R^+$	0,98	0,3	0,7	1,5	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{ц}} = -1,1 + 5,4^\circ + 6,7_R^+$	0,71	3,2	1,4	4,5	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{т}} = 0,5 + 9,56^\circ + 8,56_R^+$	0,80	3,0	1,4	4,6	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{ц}} = -0,3 + 7,5^\circ + 7,5_R^+$	0,88	0,3	1,5	1,4	6
2-тиенилиденацетоны						
CCl <sub>4</sub>	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{т}} = -0,3 + 8,66^\circ + 5,96_R^+$	0,92	1,1	3,6	1,9	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{ц}} = -2,1 + 5,4^\circ + 6,1_R^+$	0,79	2,1	9,6	4,8	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{т}} = 0,1 + 9,66^\circ + 3,26_R^+$	0,94	0,9	0,9	0,7	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{ц}} = 0,9 + 5,4^\circ + 11,9_R^+$	0,84	1,1	1,6	4,6	6
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{т}} = -0,1 + 8,26^\circ + 3,46_R^+$	0,99	0,2	0,5	0,3	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{ц}} = -0,4 + 5,4^\circ + 9,3_R^+$	0,87	0,2	1,4	2,0	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{т}} = 0,0 + 8,66^\circ + 3,56_R^+$	0,98	0,2	0,9	0,7	6
	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{ц}} = 0,2 + 5,0^\circ + 13,1_R^+$	0,88	0,2	1,4	5,6	6

K - коэффициент корреляции,  $s_c$ ,  $s_a$  и  $s_b$  -средние квадратичные отклонения параметров C, a и b,  $n$  - количество точек.

для *s*-цис-изомеров оказались несколько выше, чем таковые для *s*-транс-конформаций ( отношение  $m_{\text{s-цис}}/m_{\text{s-транс}} = 1,16 - 1,18$  ). Для  $\nu_{\text{CO}}$  VIII-XIII в растворах тетрахлорэтилена величины  $m$  практически одинаковы для обоих конформеров, хотя и здесь можно отметить тенденцию к несколько большей чувствительности карбонильных частот *s*-цис-форм к влиянию заместителей по сравнению с *s*-транс-изомерами.



Применение двухпараметровых уравнений типа Дюва-Цуно (I) и Свэна-Дэптона (2)

$$\Delta\nu_{\text{CO}} = \Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{H}} + m_o \sigma^o + m_R \sigma_R^+ \quad (1)$$

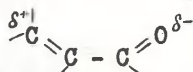
$$\Delta\nu_{\text{CO}} = \Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{H}} + fF + rR \quad (2)$$

(где  $\sigma^o$  — константы характеризующие индукционное влияние замещенного фенила,  $\sigma_R^+$  характеризуют способность заместителя к прямому полярному сопряжению с реакционным центром,  $F$  и  $R$  — константы, характеризующие так называемый полевой и резонансный эффекты заместителей,  $m_o$ ,  $m_R$ ,  $f$  и  $r$  — коэффициенты чувствительности к вышеуказанным эффектам соответственно.)

существенно не улучшает коэффициенты корреляции по сравнению с таковыми для уравнений Гаммета, Тафта и Брауна (сравн. данные табл. 2 и 3). Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что из двух типов двухпараметровых корреляционных уравнений для карбонильных частот бензилиден- и 2-тиенилиденацетонов все же предпочтительнее применение уравнения типа Дюва-Цуно. Аналогичное явление отмечено и для ацетильных производных тиафена / 2I /. Сравнительно невысокие коэффициенты корреляции во многих случаях и большие погрешности рассчитанных параметров корреляционных уравнений 1 и 2 (по-видимому, из-за недостаточного количества данных и малых изменений в величинах  $\nu_{\text{CO}}$  при абсолютной большой погрешности их определения) не позволяют сделать однозначного заключения об относительной роли отдельных составляющих электронных влияний заместителей (индукционный эффект и эффект сопряжения) в исследуемых реакционных сериях. Тем не менее в большинстве случаев, как и при применении однопараметровых уравнений, можно отметить тенденцию к большей чувствительности карбонильных частот  $s$ -транс-конформеров в ряду бензилиден-ацетонов и  $s$ -цис-форм — в случае их тиафеновых аналогов — к влиянию заместителей.

Для характеристики влияния виниленовой группировки в исследуемых соединениях мы сопоставили карбонильные частоты бензилиден- и 2-тиенилиденацетонов с  $\nu_{\text{CO}}$  замещенных ацетофенонов и 2-ацетилтиафенов / 2I /. Такое сопоставление пока-

зывает несколько неодинаковое влияние введения виниленовой группировки на величины  $\nu_{\text{CO}}$ . Так, в случае ацетофенонов введение между бензольным ядром и ацетильной группой двойной связи в *s*-транс-положении к карбонильной группе приводит к значительному уменьшению величин  $\nu_{\text{CO}}$  (на 7 – 12 см<sup>-1</sup>), в то время как для *s*-цис-конформеров наблюдается противоположное явление (сравн., например,  $\nu_{\text{CO}}$  ацетофенона 1691 см<sup>-1</sup> с аналогичной величиной для I). Если первый из этих фактов можно объяснить сопряжением виниленовой группы с карбонильной / 22 /, то второй может быть отнесен за счет непосредственного взаимодействия через пространство (эффект поля)  $\beta$ -углеродного атома и карбонильного кислорода в *s*-цис-конформерах:



Не исключено также, что молекулы *s*-цис и *s*-транс-конформеров не в одинаковой степени копланарны.

В ряду 2-тиенилиденацетонов введение виниленовой группы ведет, как правило, к повышению величин  $\nu_{\text{CO}}$  обоих конформеров по сравнению с соответствующими 2-ацетилтиофенами, которое, однако, для *s*-цис-форм значительно больше, чем для *s*-транс (сравн., например, величины  $\nu_{\text{CO}}$  для VIII и для 2-ацетилтиофена (1672 см<sup>-1</sup>). Последний факт согласуется с вышеприведенными соображениями.

Мы провели также сопоставление величин реакционных констант для ацетофенонов и 2-ацетилтиофенов (растворы в CCl<sub>4</sub>) / 21 / и соответствующих значений для обоих поворотных изомеров их винилогов (табл. 2). Такое сравнение позволяет определить трансмиссионный фактор виниленовой группировки

$$\pi' = \frac{m_{\text{R-CH=CH-CO-CH}_3}}{m_{\text{R-CO-CH}_3}}$$

Если учитывать те реакционные серии, где коэффициент корреляции (в однопараметровых уравнениях) составляет не менее 0,94, то величина  $\pi'$  для *s*-транс-бензилиденацетонов составляет 0,57–0,58, а для их *s*-цис-форм – 0,51. В ряду тиенилиденацетонов величина  $\pi'$  для *s*-транс-конформеров (0,34–0,37) заметно ниже, чем для бензилиденацетонов, в то время как

трансмиссионный фактор *s*-дис-виниленовой группы равен 0,40–0,46. Эти данные наводят на мысль, что отмеченная выше тенденция меньшей чувствительности к влиянию заместителей величин  $\nu_{CO}$  *s*-транс-2-тиенилиденацетонов, по сравнению с их *s*-дис-конформерами, в отличие от противоположной тенденции в ряду бензилиденацетонов, связана прежде всего с различной проводимостью электронных эффектов виниленовой группировкой в обоих конформерах. Возможно, при замене бензольного ядра тиофеновым возрастают стерические затруднения (между  $\beta$ -водородными атомами *s*-транс-виниленовой группы и тиофенового цикла), что уменьшает копланарность этих молекул, а, следовательно, и степень сопряжения. В соответствии с этим предположением находятся и такие вышеупомянутые факты, как уменьшение величин  $K = \nu_{CO}^{s\text{-транс}} / \nu_{CO}^{s\text{-дис}}$  при переходе от бензилиден- к 2-тиенилиденацетонам, повышение частот валентных колебаний карбонильной группы *s*-транс-2-тиенилиденацетонов по сравнению с аналогичными 2-ацетилтиофенами.

Таким образом, с помощью корреляционного анализа величин  $\nu_{CO}$  оказалось возможным выявить некоторые специфические различия в проводимости эффектов заместителей в молекулярных системах *s*-транс и *s*-дис-конформеров бензилиден- и 2-тиенилиденацетонов, связанные, по-видимому, с тонкими особенностями их стереохимии (степень планарности этих систем, сближенность в пространстве полярных и легко поляризуемых виниленовой и карбонильной групп).

#### Литература

1. С.В.Цукерман, Д.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, ЖОХ, 38, 524 (1968).
2. С.В.Цукерман, Д.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, ЖОРХ, 6, 887 (1970).
3. С.В.Цукерман, В.Д.Орлов, Д.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, ЖХ, 9, 67 (1968).
4. W.F. Winescoff, D.W. Boykin, J. Org. Chem., 37, 674 (1972).
5. А.Н.Несмеянов, Н.К.Кочетков, Л.А.Матов, ДАН СССР, 92, 85, (1953);
6. G. Pappalardo, Gazz. chim. ital., 89, 551 (1959).

7. M.E. Kronenberg, E. Havinga, *Rec. trav. chim.*, 84, 17, 979 (1965).
8. K. Noak, R.W. Jones, *Canad. J. Chem.*, 39, 2201 (1961).  
Е.В.Соболев, В.Т.Алексаян, Изв. АН СССР, 1963, 1336.
9. N. Hayes, C.J. Timmons, *Spectrochim. acta*, 24A, 323 (1968).
10. M. Horak, A. Vystrel, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38, 1156 (1973).
11. Б.А.Задорожный, И.К.Ищенко, *Опт. и спектр.*, 19, 551 (1965).
12. В.В.Зверев, Ю.П.Китаев, *ЖОХ*, 10, 417 (1974).
13. Дж.Пиментел, О.Мак-Клелан. Водородная связь, "Мир", М., 1964 г.
14. Б.С.Кикоть, Л.М.Сенницкая, Ю.А.Пентин, *Вестник МГУ*, 14, 649 (1973).
15. Физика и химия твердого состояния органических соединений. "Мир", М., 1967 г., стр. 477.
16. D.S. Noyce, M.J. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4312 (1962).
17. Л.П.Пивоваревич, Л.А.Кутуля, Ю.Н.Суров, С.В.Цукерман, В.Ф.Лаврушин, *Реакц. способн. орг. соед.*, 10, 119 (1973).
18. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Д., 1967 г.
19. C.L. Svain, E.L. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4328 (1968).
20. В.И.Савин, Ю.П.Китаев, *ЖОХ*, 9, 1101 (1973).
21. Л.П.Пивоваревич, Л.А.Кутуля, Ю.Н.Суров, С.В.Цукерман, В.Ф.Лаврушин, *ХГС*, 1974, вып. 7, 918.
22. Л.Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. "Мир", М., 1971 г., стр. 147.

УДК 547.631.4 554:541.651.7 + 543.257.1

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛОЛЬНОЙ ГРУППОЙ

### XXU. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ 1,1-ДИАРИЛ-2(Н-БЕНЗИЛАМИНО)ЭТАНОЛОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

В.С.Шляев, Б.Б.Александров

ПЕРМСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Поступило 24 июня 1974 г.

Изучена ионизация 1,1-диарил-2(Н-бензиламино)этанолов. С помощью корреляционных уравнений выяснен характер ионов, образующихся в конц.  $H_2SO_4$ . Показано, что в зависимости от кислотности среды и природы заместителей в бензольных кольцах диарилметилольной группы, ионизация приводит к образованию или двухзарядных - карбениево-аммониевых, или однозарядных - карбениевых ионов.

Известно, что 1,1-диарил-4-фенилбутанолн-1 и N-(ω-фенилалкил)-амиды диарилгликолевых кислот при действии  $H_2SO_4$  способны внутримолекулярно замыкать циклы<sup>1</sup>. Поскольку при этом промежуточными продуктами являются карбениевые ионы, необходимо знание констант ионизации этих соединений в конц.  $H_2SO_4$ .

В настоящей статье рассмотрена ионизация 1,1-диарил-2(Н-бензиламино)этанолов в системе (96%  $H_2SO_4$  + 4%  $H_2O$ ) -  $CH_3COOH$  2.

#### Экспериментальная часть

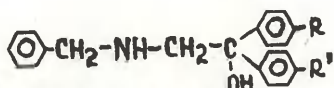
Синтез 1,1-диарил-2( -бензиламино)этанолов описан в 3.



Соединения очищали кристаллизацией из подходящих растворителей до получения продуктов с т.пл. в интервале  $1 \pm 0,5^\circ$ . Определение максимального равновесного значений оптической плотности производилось аналогично описанному ранее <sup>4</sup>. Значения  $\lambda_{\max}$ , при которых производились измерения оптических плотностей и  $1g\epsilon$  приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения  $\lambda_{\max}$  и  $1g\epsilon$  1,1-диарил-2(N-бензиламино)этанолов 1-XIII в системе (96%  $H_2SO_4 + H_2O$ ) -  $CH_3COOH$



№ соединений	R	R'	Концентрация $H_2SO_4$ в %	$\lambda_{\max}$ в (нм)	$1g\epsilon$
II	H	$CH_3$	84-92	430	4,040
III	H	$C_2H_5$	86-94	475	4,276
IV	H	$C_3H_7$	86-94	480	4,021
V	H	$CH_3O$	60-68	455	4,125
VI	H	$C_2H_5O$	60-68	450	4,090
IX	Br	$CH_3$	86-94	508	4,236
X	Br	$CH_3O$	62-70	498	3,955
XIII	$CH_3O$	$CH_3O$	50-62	540	4,108

Спектрофотометрические измерения выполнены на спектрофотометре СФ-4 при  $20 \pm 1^\circ$  без термостатирования.

#### Обсуждение результатов.

Ионизация 1,1-диарил-2(N-бензиламино)этанолов-1 в доступной для изучения области кислотности ( $H_0$  от -5 до -18) должна определяться двумя основными факторами - влиянием протонированной аминогруппы, сильно понижающей основность спиртового гидроксила и природой заместителей в ароматических кольцах диарилметилльной группы.

Это подтверждается поведением растворов соединений 1-ХШ в среде с меняющейся кислотностью. Так растворы соединений 1, УП, УШ, Х1 и ХП даже при самых высоких из доступных концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не дают галохромной окраски, что свидетельствует об отсутствии, или крайней незначительности ионизации. Остальные соединения в условиях проведения эксперимента давали окрашенные растворы. Для них были измерены индикаторные отношения ( $Q$ ) и вычислены параметры корреляции  $\text{H}_R - 1g Q$  (таблица 2).

Таблица 2

Параметры корреляции  $\text{H}_R - 1g Q$

соединения	$a$	$b$	$pK_R^+$	$r$	$s$	$n$
П	16,77	1,020	16,44	0,998	0,036	5
Ш	15,87	0,970	16,36	0,997	0,050	5
1У	16,09	0,986	16,32	0,999	0,030	5
У	11,80	0,967	12,20	0,994	0,052	5
У1	11,82	0,969	12,20	0,997	0,037	5
1Х	15,82	0,955	16,57	0,998	0,041	5
Х	11,42	0,942	12,12	0,994	0,056	5
ХШ	10,30	0,906	11,18	0,999	0,020	5
		=0,964				

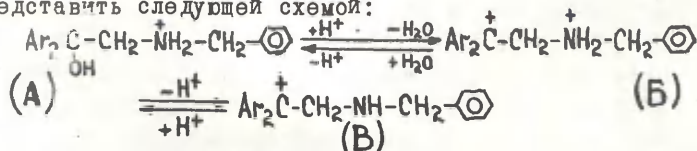
Из таблицы видно, что эти соединения ведут себя как карбинольные основания. Так, усреднённое значение тангенса угла наклона линии зависимости  $1gQ = f \cdot (\text{H}_R)$  равно 0,964.

Вычисленные из уравнения  $1gQ = a + b\text{H}_R$  величины  $pK_R^+$  соединений П-1У, 1Х и ХШ хорошо коррелируют с  $\sigma^+$ -константами по уравнению  $pK_R^+ = -4,02 \sum \sigma^+ - 17,47$  (1) ( $r = 0,997$ ;  $s = 0,162$ ). На графике в координатах  $\sigma^+ - pK_R^+$  точки для соединений У, У1 и Х отклоняются вверх от этой зависимости на 2-3 ед.  $pK_R^+$ . Причины такого значительного отклонения были выяснены после анализа данных по



ионизации изучаемых соединений с помощью корреляционных уравнений полученных ранее <sup>5</sup>.

Равновесие ионизации соединений 1-ХІІІ в Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можно представить следующей схемой:



*A priori* можно считать, что положение равновесия в этой системе зависит, очевидно, от кислотности среды, характера Ar и степени протонирования атома азота. Так в среде с высокой кислотностью, независимо от природы Ar, определяющего величину положительного заряда на карбокатионном центре, будет присутствовать двухзарядный ион Б. Отщепление протона от аммониевого азота в этих условиях подавляется сильной протонодонорной способностью среды. Однако, при понижении этой способности, при определённых величинах положительного заряда на карбокатионном центре, отщепление протона может стать возможным. В этом случае возможно образование иона В. Уменьшение положительного заряда на карбокатионном центре ниже некоторой величины и, в связи с этим, повышение основности атома азота, может стать причиной образования иона Б даже при сравнительно низкой протонодонорной способности среды. На этих общих соображениях было основано изучение ионизации соединений 1-ХІІІ.

Для выяснения вопроса о том, какие ионы принимают участие в равновесии были использованы уравнения ионизации 1,1-ди(*n*-анизил) и 1,1-ди(*n*-толил)алканолов-1 <sup>5</sup>. Вычисленное по уравнению  $\text{pK}_\text{R}^+ = -1.76\sigma^* - 7.62$  (2) значение  $\text{pK}_\text{R}^+$  для соединения ХІІІ ( $\sigma^*$  для  $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  принималось равной этой величине для  $-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$  - 1,90 <sup>6</sup>) равно -10,96 хорошо согласуется с найденным экспериментально (-11,18).

Поскольку, в изучаемой серии не было соединения с двумя *n*-толильными радикалами при карбинольном углероде,  $\text{pK}_\text{R}^+$  для него был вычислен по корреляционному уравнению

(1), отражающему влияние на ионизацию заместителей в ароматических кольцах диарилметилольной группы (-14,97). В то же время, исходя из предположения, что аминогруппа протонирована ( $\sigma^* = -1,90^6$ ), по уравнению  $\rho K_R^+ = -1,746 - 12,04$  (3), характеризующему индуктивное влияние замещённого алкильного радикала при карбинольном углероде<sup>5</sup>, получаем  $\rho K_R^+ = -15,34$ , что сравнительно мало отличается от вычисленного по уравнению (1) значения.

Проведя аналогичные расчёты по уравнениям (2) и (3) для случая, когда в равновесии находятся ионы А и В соединения XIII и 1,1-ди(п-толил)-2(п-бензиламино)этанола-1 соответственно получаем значения  $\rho K_R^+$  равные -8,37 и -12,78\*. Они значительно отличаются от найденного экспериментально для соединения XIII и вычисленного по уравнению (1) для 1,1-ди(п-толил)-2(п-бензиламино)этанола-1 (см. выше).

Характер ионов, участвующих в равновесии при ионизации соединений У, У1 и Х проявляется при анализе экспериментальных и расчётных значений  $\rho K_R^+$ . Если в равновесии находятся ионы А и Б, то ионизация соединений У, У1 и Х должна описываться уравнением (1). Однако, вычисленные по уравнению (1) значения  $\rho K_R^+$  для этих соединений значительно отличаются от найденных экспериментально (соответственно -14,40 и -12,20; -14,48 и -12,20; -15,00 и -12,12). Это даёт основание полагать, что ионы соединений У, У1 и Х не имеют заряда на атоме азота (ионы В). Проверку этого предположения можно провести для соединения Х и с помощью уравнения (3) на том основании, что суммы электрофильных констант заместителей в диарилметилольных группах ( $\Sigma \sigma^*$ ) этого соединения и в соединениях реакционной серии 1,1-ди(п-толил)алканолов-1 практически равны (соответственно  $\Sigma \sigma^* = -0,614$  и  $-0,602^6$ ).

В связи с тем, что в литературе мы не нашли значения  $\sigma^*_{CH_2NHCH_2C_6H_5}$ , последняя была приравнена  $\sigma^*_{CH_2NHCH_3} = 0,427$ , вычисленной из  $\sigma^*_{NHCH_3}$ <sup>6</sup> с использованием трансмиссионного коэффициента  $Z^*_{CH_2} = 0,388^7$ .

Кроме того вполне приемлемое совпадение значений  $pK_R^+$  для ионизации соединения X по типу  $(A) \rightleftharpoons (B)$ , вычисленных по уравнениям (1) и (3) (-15,00 и -15,35), также свидетельствует о правомерности использования уравнения (3) для описания ионизации соединения X в серной кислоте. Выбору схемы ионизации соединения X помогает сравнение значений  $pK_R^+$  вычисленных по уравнению (3) для равновесий  $(A) \rightleftharpoons (B)$  и  $(A) \rightleftharpoons (B)$ .  $pK_R^+$  ионизации соединения X по первому типу равна -12,78, а по второму -15,35, в то время, как экспериментально найденное значение этой величины -12,12.

Приведённые выше расчёты показывают, что наиболее вероятным типом ионизации соединения X является образование однозарядного карбениевого иона (B) (см. схему выше).

Аналогичный вывод, очевидно, можно сделать и о характере ионов, получаемых при ионизации в условиях эксперимента из соединений У и У1. Правда, использование уравнения (3) для вычисления  $pK_R^+$  ионизации протонированной и непротонированной по азоту форм этих соединений менее корректно, чем для соединения X, т.к. различия между  $\Sigma \sigma^+$  заместителей в диарилметильных группах соединений У и У1, с одной стороны, и 1,1-ди(п-толил)алканолов-1 с другой, более значительны, чем для соединения X. Однако, приведенное выше сопоставление результатов, вычисленных по уравнению (1) с экспериментальными данными даёт основание считать, что при ионизации соединений У и У1 также образуются ионы В.

#### Литература

1. M.T.Bogert, D.Davidson, P.M.Apfelbaum, J.Am.Chem.Soc., 55, 4153 (1933); E.Baude, L.M.Jackman, P.R.Linstead, G.Lowo, J.Am.Chem.Soc., 3123 (1960).  
П.А.Петюнин, И.С.Бердинский, ЖОХ, 21, 1703 (1951),  
В.С.Шкляев, Ю.С.Чекршшин, ЖОрХ, 4, 1046 (1968).
2. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекршшин, Ю.М.Чупина, ЖФХ, 43, 1867 (1969).

3. В.С.Шкляев, Б.Б.Александров, Химия и хим.технол., (в печати).
4. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, А.З.Коблова, В.И.Панцуркин, ЖОХ, 6, 1055 (1970).
5. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, Реакц.способн. орган. соедин., 7, 356 (1970).
6. Справочник химика, т.3, изд. "Химия", Л-М, 1964.
7. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органической химии", изд. "Химия", 1967, 105.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АМИНОАМИДАХ  
ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ.

В.С.Шляев, В.И.Панпуркин

Пермский фармацевтический институт

Поступило 24 июня 1974 г.

Показано, что природа заместителя в *p*-положении ароматического ядра замещенных бензойных кислот существенно сказывается на основности диэтиламиногруппы аминок амидов  $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CON/R/CH}_2\text{CH}_2\text{N/C}_2\text{H}_5/2$ . Пути передачи электронного влияния заместителей для монозамещенных амидов является внутримолекулярная водородная связь типа  $\text{N-H} \cdots \text{N/C}_2\text{H}_5/2$ , для дивамещенных — прямое динитро-дипольное взаимодействие между карбонильной и аминогруппами. Значения  $\text{pK}_a$  для обеих реакционных серий коррелируют с константами Гаммета  $\sigma$ .

Известно, что замещение на углеводородный остаток водорода при амидном азоте в амидах диарилгликолевых кислот существенно влияет на спектральные характеристики <sup>1</sup>, основность спиртового гидроксила <sup>2</sup> и скорость внутримолекулярной циклизации <sup>3</sup>.

Можно было полагать, что такое замещение будет влиять и на основность аминогруппы в аминок амидах. С целью проверки этого предположения были изучены ИК-спектры и основность ряда *N*-диэтиламиноэтиламидов замещенных бензойных кислот общей формулы  $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CON/R/CH}_2\text{CH}_2\text{N/C}_2\text{H}_5/2$  /I - XII/, где : R = H — 1-я реакцион-



ная серия, X-H /1/, CH<sub>3</sub>/II/, CH<sub>3</sub>O/III/, C1/IV/, Br/V/, NO<sub>2</sub>/VI/, NH<sub>2</sub>/VII/; R = CH<sub>3</sub> - 2-я реакционная серия, X-H/VIII/, CH<sub>3</sub>/IX/, CH<sub>3</sub>O/X/, C1/XI/, Br/XII/, NO<sub>2</sub>/XIII/.

### Экспериментальная часть.

Синтез соединений 1 - XIII осуществлялся аналогично <sup>4</sup>. Соединения VIII - XIII, не описанные в литературе, представлены в табл.1.

Константы ионизации определялись потенциометрическим титрованием 0.1N.HClO<sub>4</sub> в абсолютном спирте навески вещества в этом же растворителе. Титрование проводили на потенциометре ЛПМ-60М со стандартным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом, заполненным насыщенным раствором KCl в абсолютном этаноле. Настройку прибора, расчет pK<sub>a</sub> и средней квадратичной ошибки проводили по <sup>5</sup>. В качестве опорной точки для сопоставления полученных величин констант ионизации служило значение pK<sub>a</sub> для триэтиламина, равное 8.33<sup>6</sup>.

ИК-спектры снимались на спектрографе ИР-20 для 0.01 М. растворов оснований полученных соединений в CCl<sub>4</sub>.

### Обсуждение результатов.

ИК-спектры соединений 1-VI свидетельствуют о наличии внутримолекулярной водородной связи /ВВС/ типа >NH...N/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/2 /полосы при 3335 - 3280 см<sup>-1</sup>/. Как и следовало ожидать, у соединений VIII-XIII поглощение в этой области отсутствует. Замещение водорода при амидном азоте на метильную группу вызывает сдвиг частоты валентных колебаний карбонильной группы /C=O/ в сторону меньших частот, что согласуется с данными других авторов <sup>7</sup>. В то же время C=O в обоих рядах, как видно из таблицы 2, в которой приведены ИК-спектры и константы ионизации исследуемых соединений, зависит от характера заместителей в пара-положении ароматического ядра, слабо воз-

Таблица 1.

$$\text{п-ХС}_6\text{Н}_4\text{СОМ/СН}_3/\text{СН}_2\text{СН}_2\text{N/C}_2\text{H}_5/2 \quad \text{УШ - XII/}$$

В п/п	X	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	$\rho_{\text{Д}}^{20}$	Вычислено N, %	Брутто- формула	Найдено N, %
УШ	H	80,2	165/4	1,5162	11,96	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	12,06; 12,20
IX	$\text{CH}_3$	80,7	181-2/6	1,5194	11,28	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	11,13; 11,20
X	$\text{CH}_3\text{O}$	83,5	203/6	1,5262	10,60	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	10,90; 10,82
XI	Cl	74,6	187/5	1,5348	10,44	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}$	10,60; 10,52
XII	$\text{Br}$	86,3	213/10	1,5420	8,94	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$	8,97; 8,90
XIII	$\text{NO}_2$	70,0	125-7 (ацетон)	---	8,88	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{O}_3$	8,92; 8,74

Соединение XII охарактеризовано в виде хлоргидрата



Таблица 2.

ИК-спектры и константы ионизации соединений I - XII

$\frac{I}{\pi/\pi}$	$\nu_{\text{см}^{-1}}$	$pK_a$	$\frac{I}{\pi/\pi}$	$\nu_{\text{см}^{-1}}$	$pK_a$
I	3415, 3320, 1678	$7,18 \pm 0,01$	УIII	1645	$6,76 \pm 0,01$
II	3415, 3330, 1678	$7,25 \pm 0,01$	IX	1642	$6,84 \pm 0,01$
III	3415, 3330, 1675	$7,30 \pm 0,02$	X	1640	$6,90 \pm 0,02$
IV	3415, 3335, 1682	$7,05 \pm 0,03$	XI	1647	$6,63 \pm 0,03$
V	3415, 3335, 1684	$7,07 \pm 0,02$	XII	1647	$6,68 \pm 0,03$
VI	3400, 3280, 1687	$6,88 \pm 0,01$	XIII	1650	$6,43 \pm 0,01$
VII	---	$7,42 \pm 0,01$	-	-	-

растая или уменьшаясь в зависимости от электроноакцепторных или электронодонорных свойств заместителей.

Данные ИК-спектроскопии не дают оснований считать эти изменения  $\nu$  с-о результатом действия каких-либо дополнительных механизмов передачи влияния заместителей и могут быть объяснены с позиций общепринятых представлений<sup>8</sup>.

Получить более надежную информацию о внутримолекулярных взаимодействиях в соединениях данных реакционных серий, вероятно, можно было при изучении основности аминогрупп. Методом потенциометрического титрования в абсолютном этаноле были определены их константы ионизации. Можно было ожидать, что благодаря отсутствию ВВС, основность аминогрупп соединений 2-й реакционной серии будет выше, чем у соответствующих соединений 1-й реакционной серии.

В действительности же наблюдалась противоположная картина /табл. 2/, причем несмотря на значительную удаленность от реакционного центра, влияние заместителей и во 2-й реакционной серии проявляется достаточно четко.

Объяснить этот факт можно допустив существование в соединениях 2-й реакционной серии непосредственного взаимодействия между аминогруппой и углеродом карбонила.

Возможность такого рода внутримолекулярного взаимодействия в соединениях с открытой цепью неоднократно обсуждалась в литературе<sup>9-14</sup>, однако выводы по этому вопросу в ряде случаев носят противоречивый характер. Так, по данным<sup>9</sup> в  $\beta$ -аминокетонах  $R-C_6H_4COCH_2CH_2N/CH_3/2$  введение метильной группы в  $\beta$ -положение относительно аминной приводит к усилению азот-карбонильного взаимодействия. Однако в<sup>11</sup> указывается на малую вероятность такого взаимодействия в аминокетонах с открытой цепью. Данные, полученные при изучении кинетики гидролиза<sup>14</sup> и характеристик карбонильной полосы в ИК-спектрах сложных эфиров аминоспиртов<sup>12</sup> ставят под сомне-

ние какое-либо непосредственное взаимодействие аминной карбонильной групп, описанное в <sup>13</sup>. Очевидно более четко этот эффект проявляется в ряду аминокамидов <sup>10</sup>.

Из таблицы 2 следует, что величины  $pK_a$  в обеих реакционных сериях зависят от характера заместителей в ароматическом кольце, причем разности между  $pK_a$  соединений с наиболее сильными электронодонорными и электроакцепторными группами /УП и У1, X и XII/ достигают 0.5 ед. Значительная удаленность заместителей от реакционного центра не позволяет отнести такое различие за счет индуктивного влияния. Вероятными путями передачи влияния заместителей могут явиться ВВС /1-я реакционная серия/ и прямое диполь-дипольное взаимодействие между карбонильной и аминогруппами /2-я реакционная серия/. Заместитель в бензольном кольце в этом случае будет влиять на величину положительного заряда на углероде карбонильной группы, вызывая усиление или ослабление ВВС или диполь-дипольного взаимодействия между соответствующими группами в соединениях серий 1 и 2. Это влияние, вероятно, аналогично наблюдаемому при ионизации замещенных бензойных кислот. Действительно, значения  $pK_a$  в обеих реакционных сериях вполне удовлетворительно коррелируют с константами Гаммета  $\sigma$  по уравнениям /1/ и /2/.

$$pK_a = -0.39\sigma + 7.18 \quad r=0.980, s=0.033/\dots/1/$$

$$pK_a = -0.44\sigma + 6.76 \quad r=0.989, s=0.023/\dots/2/$$

Это можно рассматривать как подтверждение высказанного выше предположения о механизмах передачи влияния заместителей на основность аминогруппы.

Вероятно причиной, обуславливающей возможность диполь-дипольного взаимодействия между карбонилем и аминогруппой в соединениях 2-й реакционной серии является относительная конформационная "жесткость" амидной группы, увеличивающая вероятность конформаций, благоприятных для внутримолекулярного взаимодействия. В соединениях же 1-й реакционной серии диполь-дипольному взаимодействию могут препятствовать ВВС между аминогруппой

и водородом при амидном азоте.

#### Литература

1. В.С.Шкляев, ЖОХ, 35,1967 /1965/; В.С.Шкляев, В.И. Панцуркин, Ж.прик.спектр.,9,255/1968/; В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, Научн.труды Пермского фармацевтического института, т.3,11/1969/.
2. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, Реакц.способн.орг.соед., 6,669 /1969/.
3. П.А.Петюнин, В.С.Шкляев, ЖОХ,27,731 /1957/.
4. B.Lining. Acta chem scand.,1959,13,8,1623.
5. А.Альберт, Е.Сергент.Константы ионизации кислот и оснований, изд.Химия,М.-Л.,1964.
6. O.Exner, Coll.Cz.Chem.Comm.,31,65(1966).
7. Katrizky, Jones, J.Chem.Soc.,1959,2067.
8. Л.Беллами.Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, изд. Мир, М., 196 /1971/.
9. С.В.Богатков, С.В.Ивченко, Г.П.Черныш, Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова, ЖОХ,38,1966 /1968/.
10. Е.Н.Борисова, С.В.Богатков, Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова, Реакц.способн.орг.соед.,5,148 /1968/.
11. С.Г.Кузнецов, ЖОХ,34,2723 /1964/.
12. Д.А.Кереселидзе, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, Реакц.способн.орг.соед.,9,513 /1972/.
13. Л.А.Кундрюцкова, С.В.Куropic, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, Реакц.способн.орг.соед.,7,1050 /1970/.
14. С.В.Богатков, А.Г.Гаганова, Д.А.Кереселидзе, Е.М.Черкасова, ЖОХ,9,2096 /1973/.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

IX Гидролиз  $o$ - $\text{COO}^-$ -фенилтозилата. Количественная интерпретация солевого эффекта в рамках электростатической модели

В.М.Нуммерт, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 14 октября 1974 г.

Исследована зависимость скорости щелочного гидролиза  $o$ - $\text{COO}^-$ -фенилтозилата от концентрации нейтрального электролита при 30, 40, 50, 60, 75 и 85°C. В отличие от ранее исследованных соединений с заряженными заместителями, для  $o$ - $\text{COO}^-$ -фенилтозилата зависимость  $\lg k$  от концентрации добавленного электролита описывается кривой с двумя "плато". Приводятся значения  $k_0$  (экстраполяция к чистой воде),  $k_{\infty(1)}$ ,  $k_{\infty(2)}$  для первого и второго плато соответственно, а также параметры уравнения Аррениуса. Предложена модель неполной компенсации электростатического взаимодействия  $o$ - $\text{COO}^-$ -фенилтозилата в результате образования ионных пар с  $\text{Na}^+$  с участием как субстрата так и ионов  $\text{OH}^-$ . Найдено, что первому плато соответствует реакция между ионной парой  $\text{Na}^+\text{OH}^-$  и субстратом в виде  $\text{RCO}_2^-$ .

При более высоких концентрациях электролита, сдвигаются вправо равновесия образования ионных пар с участием обоих реагентов, вследствие чего в активированном состоянии присутствуют два иона  $\text{Na}^+$ , чему и соответствует второе плато. Вычисления изменения электростатической составляющей в свободной энергии активации для правдоподобной модели активированного



состояния приводят к количественному согласию с экспериментальными значениями для разностей  $\lg k_{\infty(1)} - \lg k_0$  и  $\lg k_{\infty(2)} - \lg k_0$ .

В наших предыдущих работах, I-6 посвященных изучению зависимости кинетики щелочного гидролиза фенилтозилатов и фенилбензоатов с заряженными заместителями от добавок нейтрального электролита, показано, что при больших концентрациях электролита константа скорости достигает, в общем случае, некоторого предельного значения  $k_{\infty}$ , не зависящего от дальнейшего роста концентрации электролита.

В работе <sup>7</sup> была обоснована точка зрения, согласно которой величина  $k_{\infty}$  представляет константу скорости реакции между реагентом и субстратом, присутствующих в виде ионных пар. Показано, <sup>7</sup> что величина максимального солевого эффекта  $\Delta \lg k = \lg k_{\infty} - \lg k_0$  определяется изменением электростатической составляющей  $\Delta F_{el}^{\ddagger}$  в свободной энергии активации, обусловленным увеличением концентрации электролита.

Величина  $\Delta F_{el}^{\ddagger}$  дается выражением

$$\Delta F_{el}^{\ddagger} = q^{\ddagger} - q_0, \quad (1)$$

где  $q^{\ddagger}$  и  $q_0$  энергии электростатического взаимодействия между ионными зарядами в активированном и исходном состояниях соответственно. Значения  $q$  для данного состояния вычисляется согласно формуле::

$$q = \frac{Ne^2}{\epsilon} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

где  $Z_i$  и  $Z_j$  ионные заряды, локализованные на атомах с индексами  $i$  и  $j$ ;  $r_{ij}$  - расстояния (в Å<sup>0</sup>) между соответствующими зарядами;  $N$  - постоянная Авогадро,  $e$  - элементарный заряд,  $\epsilon$  - макроскопическая диэлектрическая постоянная среды ( $Ne^2 = 331$  ккал/моль). В числе ионных зарядов заместителя и реакционного центра учитываются такие заряды противоионов, присутствующих в реагентах в случае реакций с участием ионных пар.

Ранее приведены данные о влиянии концентрации электролита на константы скорости щелочного гидролиза п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилтозилатов.<sup>6</sup> Было найдено хорошее согласие между экспериментальными величинами максимального солевого эффекта  $\Delta \lg k_{\infty} = \lg k_{\infty} - \lg k_0$  и вычисленными значениями электростатической составляющей для реакции с участием свободных ионов. Такое соответствие указывает на практически полную компенсацию электростатического взаимодействия между заряженным заместителем и реакционным центром в случае реакции с участием ионных пар типа  $\text{RCO}_2^- \cdot \text{Na}^+$ .

В настоящей работе изучено влияние концентрации нейтрального электролита на кинетику щелочного гидролиза о- $\text{COO}^-$ -фенилтозилата при различных температурах и сделана попытка количественной интерпретации полученных результатов, исходя из уравнения (I).

### Экспериментальная часть

о- $\text{COO}^-$ -фенилтозилат был синтезирован в водном растворе щелочи, исходя из п-толуолсульфохлорида и салициловой кислоты по аналогии с синтезом п- и м- $\text{COOH}$ -фенилтозилатов.<sup>6</sup> Т.пл. 154–157°C (154–156°C<sup>8</sup>). Найдено %: С 57,86, 58,04; Н 4,03 4,16. Вычислено %: С 57,52; Н 4,12.

Методика кинетических измерений описана ранее.<sup>2,9</sup> Скорость щелочного гидролиза исследовалась в псевдомономолекулярных условиях при различных концентрациях  $\text{NaOH}$  и нейтрального электролита при различных температурах. Интервалы концентраций  $\text{NaOH}$ , при которых проводились измерения, и условия спектрофотометрирования приведены в таблице I.

В качестве нейтрального электролита использовался в основном  $\text{NaCl}$  а при 75°C в некоторых случаях  $\text{NaClO}_4$ .

Значения бимолекулярных констант скорости  $k$  вычислялись путем деления псевдомономолекулярных констант  $k_I$  на концентрацию щелочи.

На рисунке I приведены зависимости  $\lg k$  от concentra-

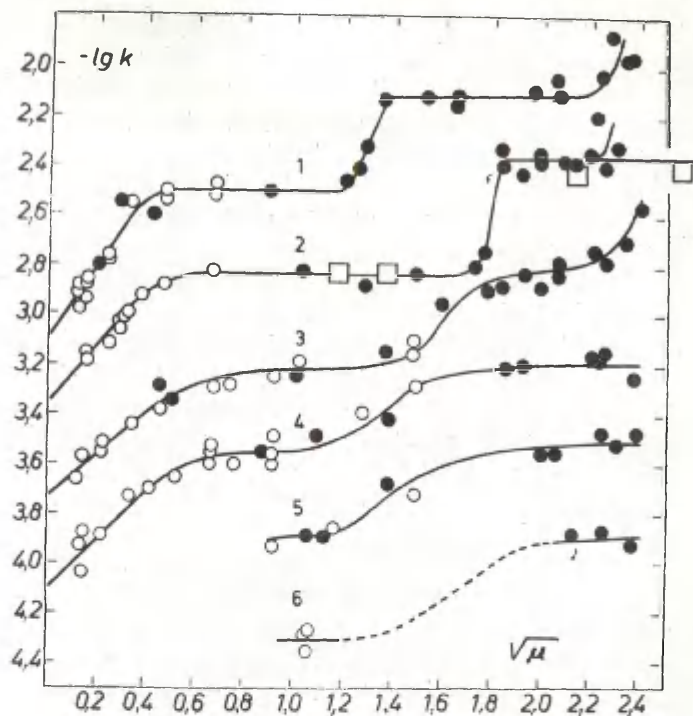


Рис. I. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для  $o\text{-COO}^-$ -фенилтозилата  
1. 85°C, 2. 75°C, 3. 60°C, 4. 50°C, 5. 40°C,  
6. 30°C.

○ - без добавки NaCl

● - с добавкой NaCl

□ - с добавкой  $\text{NaClO}_4$

ции электролита (условновыраженной в единицах  $\sqrt{\mu}$  \*)  
при температурах 40, 50, 60, 75 и 85°C.

\*  $\mu$  - ионная сила.

Таблица I

Условия кинетических измерений.

Исходное значение молярного коэффициента погашения о-СОО<sup>-</sup>-фенилтозилата (25°C)  $\varepsilon_0 = 0$ , изменение молярного коэффициента погашения в ходе реакции  $\Delta \varepsilon = 4500$ , рабочая длина волны - 294 нм.

Температура °C	Интервалы концентрации	
	NaOH	моль/л
30,0	1,08 - 2,2	
40,0	0,83 - 2,2	
50,0	0,014- 1,65	
60,0	0,016- 1,08	
75,0	0,022- 0,46	
85,0	0,016- 1,08	

Для всех ранее изученных соединений с заряженными заместителями характерно наличие только одного плато кривой в координатах  $\lg k - \sqrt{\mu}$ . В исследуемом же случае наблюдается два хорошо выраженных плато. При 75°C точки в случае добавок  $\text{NaClO}_4$  ложатся на те же плато, что и в случае добавок  $\text{NaCl}$ . Следовательно, высота плато не зависит от характера аниона (см. рис. I).

В таблице 2 приведены величины  $k_0$ , полученные экстраполяцией значений  $k$  к чистой воде (из зависимости  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$ ), значения наклона  $\psi$  для начального участка зависимости  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$ , величины  $k_{\infty(1)}$  и  $k_{\infty(2)}$  для первого и второго плато и соответствующие параметры уравнения Аррениуса  $E_0$ ,  $E_{\infty(1)}$ ,  $E_{\infty(2)}$  и  $\lg A_0$ ,  $\lg A_{\infty(1)}$  и  $\lg A_{\infty(2)}$ .

В таблице 3 указаны интервалы  $\sqrt{\mu}$ , данные для которых использовались при вычислениях значений  $k_0$ ,  $k_{\infty(1)}$ ,  $k_{\infty(2)}$  и  $\psi$ .

Таблица 2

Величины  $k_0$ ,  $k_{\infty}(1)$ ,  $k_{\infty}(2)$ , энергии активации  $E_0$ ,  $E_{\infty}(1)$ ,  $E_{\infty}(2)$ ,  $\lg A_0$ ,  $\lg A_{\infty}(1)$  и  $\lg A_{\infty}(2)$  для щелочного гидролиза о-СОО-фенилтозилата

Температура $^{\circ}\text{C}$	$\psi^*$	$k_0 \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_{\infty}(1) \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_{\infty}(2) \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
30,0	—	—	$0,51 \pm 0,04$	$1,32 \pm 0,06$
40,0	—	—	$1,29 \pm 0,05$	$3,32 \pm 0,17$
50,0	$1,22 \pm 0,46$	$0,76 \pm 0,09$	$2,84 \pm 0,09$	$6,81 \pm 0,90$
60,0	$0,88 \pm 0,47$	$1,80 \pm 0,91$	$6,07 \pm 0,34$	$15,0 \pm 0,67$
75,0	$0,93 \pm 0,16$	$4,80 \pm 0,42$	$14,4 \pm 0,4$	$43,5 \pm 1,4$
85,0	$1,37 \pm 0,16$	$8,50 \pm 0,51$	$32,2 \pm 0,9$	$77,8 \pm 2,4$

$$E_0 = 15\,527 \pm 569$$

$$\lg A_0 = 6,42 \pm 0,37$$

$$E_{\infty}(1) = 15\,711 \pm 343$$

$$\lg A_{\infty}(1) = 7,07 \pm 0,23$$

$$E_{\infty}(2) = 15\,819 \pm 200$$

$$\lg A_{\infty}(2) = 7,55 \pm 0,13$$

\*Начальный наклон линейной зависимости  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$

Таблица 3

Интервалы  $\sqrt{\mu}$  данные  $k$  для которого использовались при вычислении  $\psi$ ,  $k_0$ ,  $k_{\infty}(1)$  и  $k_{\infty}(2)$

Температура $^{\circ}\text{C}$	$\psi$ и $k_0$	$k_{\infty}(1)$	$k_{\infty}(2)$
30,0	—	1,04–1,05	2,10–2,40
40,0	—	0,90–1,20	1,80–2,50
50,0	0–0,330	0,60–1,10	1,70–2,60
60,0	0–0,240	0,70–1,40	1,80–2,20
75,0	0–0,330	0,65–1,50	1,80–2,30
85,0	0–0,235	0,60–1,20	1,40–2,20

На рисунке 2 приведены зависимости  $\lg k_0$ ,  $\lg k_{\infty}(1)$ ,  $\lg k_{\infty}(2)$  от  $\frac{1}{T}$ .



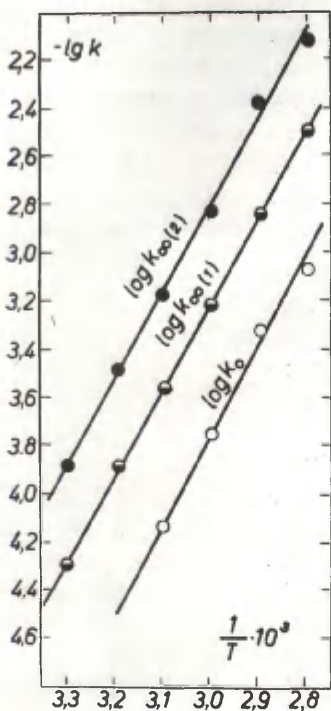


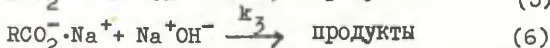
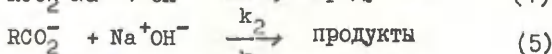
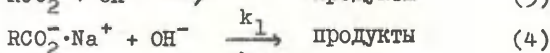
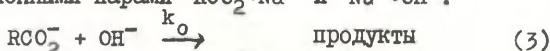
Рис. 2 .

Зависимость  $\lg k$   
от  $1/T$

### Обсуждение результатов

В случае щелочного гидролиза м- и п- $\text{COO}^-$ -фенилтозилатов<sup>6</sup> было найдено, что разность  $\Delta \lg k_{\infty} = \lg k_{\infty} - \lg k_0$  близка к величине вычисленной по формуле (I), исходя из предположения, что при больших концентрациях электролита образование ионных пар приводит к значению  $\Delta F_{el}^{\#} = 0$ . Для о- $\text{COO}^-$ -фенилтозилата такой упрощенный подход дает возможность лишь приближенно оценить значение максимального солевого эффекта .

Наличие для этого субстрата двух плато на зависимости  $\lg k$  от концентрации электролита говорит скорее всего о том, что компенсация электростатического взаимодействия между заряженным заместителем и реакционным центром происходит частично и ступенчато. Имея это в виду, произведены соответствующие расчеты с учетом разных возможных моделей активированного состояния для реакции между свободными ионами, ионной парой типа  $\text{RCO}_2^- \cdot \text{Na}^+$  и свободным ионом  $\text{RCO}_2^-$  и между ионными парами  $\text{RCO}_2^- \cdot \text{Na}^+$  и  $\text{Na}^+ \cdot \text{OH}^-$ :



Величины  $q_o$  и  $q_f$  вычислялись на ЭВМ "Наири-2" с использованием составленной нами программы, производящего вычисление декартовых координат всех атомов данной молекулы, расстояний между этими атомами и суммирование полученных электростатических взаимодействий ионных зарядов, локализованных на атомах, в соответствии с формулой (2).

При расчете использовались следующие длины связей:<sup>10</sup>  
 $C_{ap}-C_{ap}=1,40 \text{ \AA}$ ;  $C_{ap}-CO_2^-=1,48 \text{ \AA}$  (бензойная кислота);  
 $C_{sp}-O=1,23 \text{ \AA}$ , ( $CO_2$  группа);  $S-O=1,70 \text{ \AA}$ ;  $S^{2+}-O^- = 1,43$ ;  
 $C_{ap}-O=1,47 \text{ \AA}$  (аминофенол) и валентные углы<sup>10</sup>  $\angle SOC_{ap} =$   
 $= \angle C_{ap}C_{ap}O = \angle C_{ap}C_{ap}(CO_2^-) = \angle (OCO)^- = 120^\circ$ .

В модели исходного состояния для атома серы принималась тетраэдрическая конфигурация, а для активированного состояния атомы кислорода в группе  $^{2+}S(O^-)_2OH$  расставлялись симметрично около атома серы в одной и той же плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой расположены атомы  $S-O-C$  и фенильное ядро, связанное с атомом серы (см. табл. 5). Расстояния между атомами серы и феноксидного кислорода, в активированном состоянии, принималось равной следующей величине:

$$r_{S-O}^{\neq} = \frac{r_S^k + r_O^k}{2} + \frac{r_S^w + r_O^w}{2} = 2,46 \text{ \AA}$$

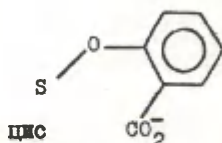
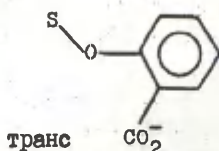
где  $r_s^k$  и  $r_o^k$  обозначают ковалентные радиусы серы и кислорода, а  $r_s^w$  и  $r_o^w$  соответствующие Ван-дер-ваальсовы радиусы. Вычисления осуществлялись для двух моделей распределения ионных зарядов в реакционном центре



В случае реакции (5) в активированном состоянии в реакционном центре присутствует катион  $Na^+$ , который на модели локализовали на равных расстояниях от обоих отрицательно заряженных атомов кислорода  $^{2+}S(O^-)_2OH$  группы (см. табл.5, модель Г). Отрицательные атомы кислорода, связанные с атомом серы в случае модели I (исходное состояние), располагались в положениях, максимально удаленных от группы  $CO_2^-$ .

Ион  $Na^+$  в модели ионной пары типа  $RCO_2^--Na^+$  помещался в плоскости группы  $CO_2^-$  на одинаковых расстояниях от обоих атомов кислорода, с учетом кристаллографического радиуса  $r_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA}^{10}$  и Ван-дер-ваальсова радиуса для кислорода  $r_{O^-} = r_O = 1,38 \text{ \AA}^{13}$ . Расстояние между центрами противоположенных зарядов в ионной паре  $Na^+ \cdot OH^-$  принималось равной сумме приведенных величин  $r_{Na^+}$  и  $r_{O^-}$  ( $2,36 \text{ \AA}^0$ ).

Для исходного и активированного состояния рассматривались конформации цис- и транс, обусловлены вращением вокруг связи  $C_{ap}-O$ :

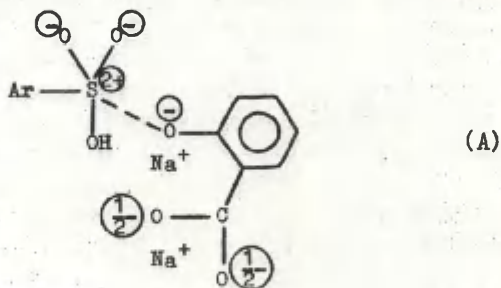


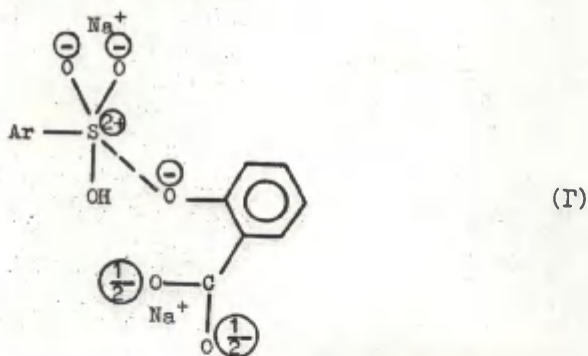
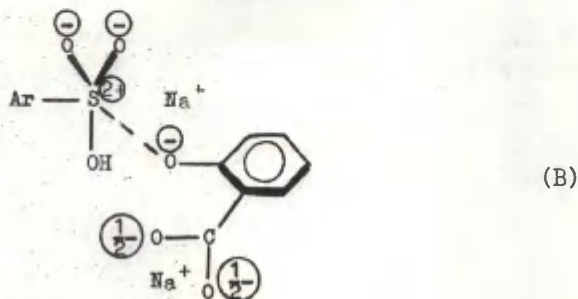
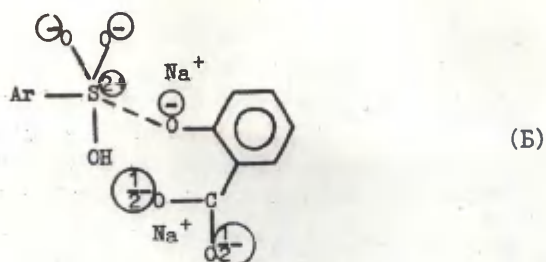
Конфигурации, в которых атом серы выведен из плоскости  $O-C_6H_5$ , не рассматривались.

В активированном состоянии для реакции (4) с учетом ионных пар, для иона натрия рассматривались следующие возможные положения:

1. В одной плоскости с фенильным ядром, феноксидным атомом кислорода и группой  $CO_2^-$ , между отрицательно заряженными феноксидным и карбоксильным атомом кислорода (А).
2. В той же плоскости, около феноксидного атома кислорода, в положении, удаленном от  $CO_2^-$ -группы (Б);
3. Между отрицательно заряженными феноксидным и карбоксильным и сульфоксидным атомом кислорода в плоскости, перпендикулярной плоскости, определяемой фенильным ядром и феноксидным атомом кислорода (В).
4. Между отрицательно заряженными атомами кислорода около атома серы, в плоскости, определяемой этими тремя атомами (Г).

Во всех случаях, А, Б, В, и Г, рассматривались транс-конформации:





Для модели II локализация второго иона  $\text{Na}^+$  в активированном состоянии принималась соответствующим положением, отраженным схемами А, Б и В. (В уравнении (I)), при вычислении величин  $q\neq$  и  $q_0$ . учитывалась зависимость диэлектрической проницаемости от температуры.<sup>14</sup>



Величины  $\Delta F_{el}^\ddagger$  для реакций (3)-(6), в случае разных моделей и конформаций, вычислялись согласно формуле (I). В случае реакции (5) и (6), для исходного состояния учитывалась также электростатическая энергия ионной пары  $Na^+OH^-$ . Изменение электростатической энергии ( $\Delta\Delta F_{el}^\ddagger$ ), обусловленное влиянием заместителя, приравнивались разности

$$\Delta\Delta F_{el}^\ddagger = \Delta F_{el}^\ddagger - \Delta F_{el}^{\ddagger 0},$$

где  $\Delta F_{el}^{\ddagger 0}$  равна изменению электростатической энергии для незамещенного производного (для модели II  $\Delta F_{el}^{\ddagger 0} = 0$ ).

Исходя из полученных значений  $\Delta\Delta F_{el}^\ddagger$ , рассчитывались соответствующие значения  $\Delta \lg k$  или  $\Delta \lg k$  (цис) и  $\Delta \lg k$  (транс):

$$\Delta \lg k = - \frac{\Delta\Delta F_{el}^\ddagger - \Delta\Delta F_{el}^{\ddagger 0}}{2,3RT}$$

$$\Delta \lg k \text{ (цис)} = - \frac{\Delta\Delta F_{el}^\ddagger - \Delta\Delta F_{el}^{\ddagger 0} \text{ (цис)}}{2,3RT}$$

$$\Delta \lg k \text{ (транс)} = - \frac{\Delta\Delta F_{el}^\ddagger - \Delta\Delta F_{el}^{\ddagger 0} \text{ (транс)}}{2,3RT}$$

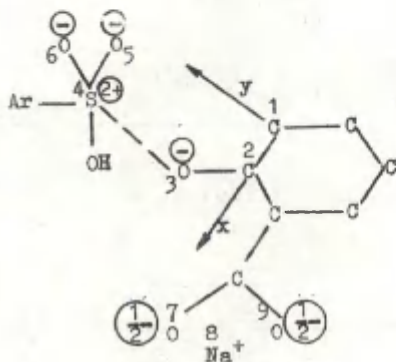
где  $\Delta\Delta F_{el}^\ddagger$  соответствует реакции с участием ионной пары или двух ионных пар, а  $\Delta\Delta F_{el}^{\ddagger 0}$  или  $\Delta\Delta F_{el}^{\ddagger 0}$  (цис) и

$\Delta\Delta F_{el}^{\ddagger 0}$  (транс) - реакциям с участием свободных ионов для модели II и для цис- и транс-конформации модели I, соответственно. Эти величины сопоставлялись с соответствующими экспериментальными значениями  $\Delta \lg k_{\infty}(1) = \lg k_{\infty}(1) - \lg k_0$  и  $\Delta \lg k_{\infty}(2) = \lg k_{\infty}(2) - \lg k_0$ .

Полные электростатические составляющие  $\Delta \lg k_0$  (выч) для реакции между ионами, пересчитанные в шкалу  $\lg k$ , вычислялись по формуле

$$\Delta \lg k_0 \text{ (выч)} = - \frac{\Delta\Delta F_{el}^{\ddagger 0}}{2,3RT}$$

Результаты вычисления приведены в таблице 4. В целях уточнения схемы локализации зарядов моделей А, Б, В и Г, в таблице 5 приводятся декартовы координаты для соответствующих заряженных атомов. Начало координат помещена на атоме углерода в незамещенном о-положении фенильного ядра (отмечен индексом 1), ось  $x$  совмещена со связью между атомами углерода с индексами 1 и 2, а плоскость  $x$ - $y$  определен атомами с индексами 1, 2 и 3:



Ось  $z$  направлена перпендикулярно вниз от плоскости изображения.

Из данных, приведенных в таблице 4, можно сделать следующие выводы.

1. Исходя из модели II для реакционного центра нельзя объяснить наличие двух плато на кривой, отражающей эффект электролита.
2. Вычисленная величина  $\Delta \lg k_0$  для цис-конформации хорошо совпадает с экспериментальным значением  $\Delta \lg k_{\infty(2)}$ . Однако, из вычисленных абсолютных значений  $F$  следует большая стабильность транс-конформации. Поэтому последнюю следует считать вероятной. Поскольку  $\Delta \lg k_0$  для транс-конформации превышает  $\Delta \lg k_{\infty(2)}$ , можно считать, что наличие в активированном состоянии двух ионов  $Na^+$ , для

Таблица 4

Экспериментальные величины  $\Delta \lg k_{\infty(1)}$  и  $\Delta \lg k_{\infty(2)}$  и вычисленные значения  $\Delta \lg k_0$ ,  $\Delta \lg k_0$  (цис),  $\Delta \lg k_0$  (транс),  $\Delta \lg k$  и  $\Delta \lg k$  (цис) и  $\Delta \lg k$  (транс) для разных моделей активированного состояния. Числа (1) и (2), приведенные в скобках в первой графе, указывают на количество ионов  $\text{Na}^+$  присутствующих в активированном состоянии для реакции с участием ионных пар. В случае реакции (4) первый ион  $\text{Na}^+$  локализован всегда у группы  $\text{CO}_2^-$ , для локализации второго иона  $\text{Na}^+$  рассмотрены разные варианты (см. текст).

Характеристика принятой модели	Табулируемая величина	Тип реакции	Температура °C		
			30,0	50,0	85,0
Эксперимент Д	$\Delta \lg k_{\infty(1) e}$		0,49 <sup>a</sup>	0,57	0,59
	$\Delta \lg k_{\infty(2)}$		0,89 <sup>a</sup>	0,95	0,98
I, цис, (0)	$\Delta \lg k_0$	3	-0,90	-0,93	-0,97
I транс, (0)	$\Delta \lg k_0$	3	-1,15	-1,18	-1,23
II	$\Delta \lg k_0$	3	-1,02	-1,05	-1,10
I, цис, (1)	$\Delta \lg k$ (цис)	4	0,30	0,32	0,33
	$\Delta \lg k$ (транс)	4	0,55	0,57	0,59
	$\Delta \lg k$ (цис)	4	0,50	0,52	0,53
	$\Delta \lg k$ (транс)	4	0,75	0,76	0,79
II, (1)	$\Delta \lg k$	4	0,66	0,68	0,71
I, транс, (1)	$\Delta \lg k$ (цис)	5	0,24	0,25	0,26
	$\Delta \lg k$ (транс)	5	0,49	0,50	0,52
I, транс, (2) А	$\Delta \lg k$ (цис)	6	0,70	0,73	0,75
	$\Delta \lg k$ (транс)	6	0,95	0,98	1,01
I, транс, (2) Б	$\Delta \lg k$ (цис)	6	0,25	0,25	0,27
	$\Delta \lg k$ (транс)	6	0,50	0,50	0,53
I, транс, (2) В <sup>б</sup>	$\Delta \lg k$ (цис)	6	1,01	1,05	1,09
	$\Delta \lg k$ (транс)	6	1,26	1,28	1,35

Продолжение таблицы 4

Характеристика принятой модели	Табулируемая величина	Тип реакции	Температура °C		
			30,0	50,0	85,0
I, транс, (2), B <sup>F</sup>	$\Delta \lg k$ (цис)	6	0,84	0,8I	0,88
	$\Delta \lg k$ (транс)	6	1,06	1,09	1,14
I, транс, (2), B <sup>F</sup>	$\Delta \lg k$ (цис)	6	0,88	0,9I	0,95
	$\Delta \lg k$ (транс)	6	1,13	1,16	1,2I
I, транс, (2), Г	$\Delta \lg k$ (цис)	6	0,59	0,6I	0,64
	$\Delta \lg k$ (транс)	6	0,84	0,86	0,89
II, (2), А	$\Delta \lg k$	6	0,44	0,45	0,47
II, (2), Б	$\Delta \lg k$	6	0,19	0,20	0,2I
II, (2) B <sup>б</sup>	$\Delta \lg k$	6	0,34	0,36	0,38

а - Вычислено исходя из уравнения Аррениуса

б - Расстояние  $\text{Na}^+(10)-\text{O}^-(3)=2,36\text{\AA}$ ;  $\angle \text{Na}^+(10)\text{O}^-(3)\text{C}(2)=140^\circ$

в - Расстояние  $\text{Na}^+(10)-\text{O}^-(3)=2,36\text{\AA}$ ;  $\angle \text{Na}^+(10)\text{O}^-(3)\text{C}(2)=90^\circ$

г - Расстояние  $\text{Na}^+(10)-\text{O}^-(3)=2,85\text{\AA}$ ;  $\angle \text{Na}^+(10)\text{O}^-(3)\text{C}(2)=150^\circ$

д - Указана конфигурация (цис или транс) для субстрата

е - Указана конфигурация (цис или транс) для реакции (3).

реакции между ионными парами (реакция 6), не приводит к полной нейтрализации электростатического взаимодействия между  $\text{CO}_2^-$  и реакционным центром, характерной для реакции между свободными ионами (реакция 3). Присутствие двух ионов  $\text{Na}^+$  в активированном состоянии компенсирует только большую часть этой величины.

3.  $\Delta \lg k$  (транс) для реакции между субстратом  $\text{RCO}_2^-$  и ионной парой  $\text{Na}^+\text{OH}^-$  (реакция 5) хорошо совпадает с экспериментальным значением  $\Delta \lg k_{\text{CO}(1)}$ . Повидимому, первое плато соответствует реакции между указанными частицами (реакция 5). Однако, не исключена также возможность параллельного протекания реакции между  $\text{RCO}_2^-\cdot\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  (реакция 4).

Таблица 5

Декартовы координаты для заряженных атомов активированного состояния моделей А, Б, В и Г

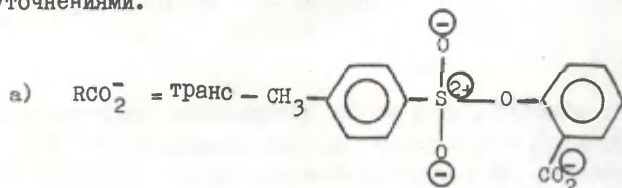
Индексы атомов и моделей	x	y	z
$O^-$ (3)	2,135	1,273	0
$S^{2+}$ (4)	0,905	3,404	0
$O^-$ (5)	-0,167	2,784	-0,715
$O^-$ (6)	1,978	4,02268	-0,715
$O^{1/2-}$ (7)	4,175	-0,147	0
$Na^+$ (8)	6,240	-1,212	0
$O^{1/2-}$ (9)	4,175	-2,278	0
$Na^+$ (10), А,	4,371	2,087	0
$Na^+$ (10), Б,	-2,049	0,907	0
$Na^+$ (10), В <sup>А</sup> ,	3,047	2,852	-1,530
$Na^+$ (10), В <sup>О</sup> ,	2,135	1,273	-2,380
$Na^+$ (10), В <sup>В</sup> ,	3,315	3,334	-1,552
$Na^+$ (10), Г,	0,863	3,380	-2,776

а - Расстояние  $Na^+(10)-O^-(3)=2,36A^\circ$ ;  $\angle Na^+(10)O^-(3)C(2)=140^\circ$   
 б - Расстояние  $Na^+(10)-O^-(3)=2,36A^\circ$ ;  $\angle Na^+(10)O^-(3)C(2)=90^\circ$   
 в - Расстояние  $Na^+(10)-O^-(3)=2,85A^\circ$ ;  $\angle Na^+(10)O^-(3)C(2)=150^\circ$

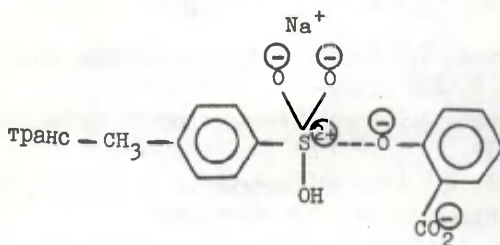
4. Второе плато соответствует реакции между ионными парами  $RCO_2^- \cdot Na^+$  и  $Na^+OH^-$  (реакция 6). Поскольку рассматривались только транс-конформации, то из данных в таблице 4 видно, что для активированного состояния наиболее вероятна структура А. Однако, различие между вычисленным значением и экспериментальной величиной  $\Delta \lg k_\infty(2)$  достаточно мало и в случае активированных состояний типа В и Г. Приведенные результаты свидетельствуют о применимости электростатической модели в целях как качественной (наличие



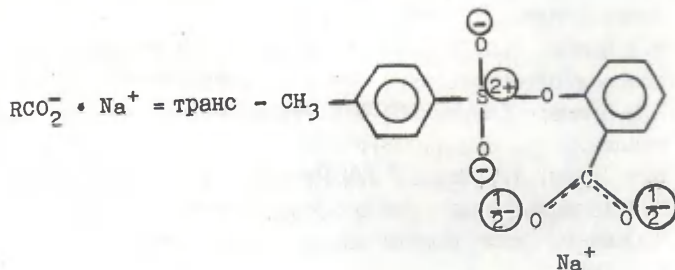
двух плато), так и количественной (высоты этих плато) интерпретации зависимости константы скорости щелочного гидролиза  $o\text{-COO}^-$ -фенилтозилата от добавок нейтрального электролита. При этом могут быть сделаны определенные выводы о деталях строения исходного и активированного состояний. Наиболее вероятная схема процессов, определяющих основные особенности и параметры суммарной реакции, может быть представлена совокупностью реакций (3), (5) и (6) (см. выше) со следующими уточнениями.



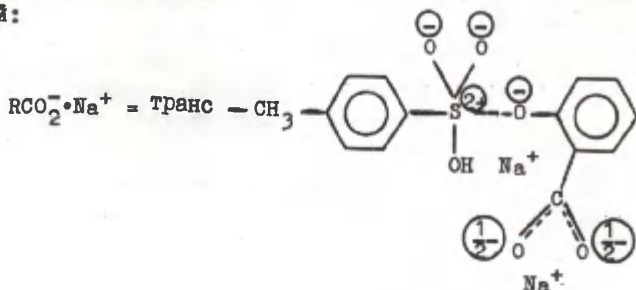
б) активированный комплекс реакции (5) отражается структурой



в)



г) активированный комплекс реакции (6) отражается структурой:



Не лишне отметить, теория так называемого "первичного солевого эффекта", в терминах концепции Дебая-Гюккеля-Бренстеда, не способна объяснить наблюдаемые эффекты даже на качественном уровне.

#### Л и т е р а т у р а

1. В.М.Маремьяз, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 8, 127 (1971).
2. В.М.Маремьяз, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 8, 591 (1971).
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяз), В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 697 (1972).
4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяз), В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 871 (1972).
5. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 243 (1973).
6. В.М.Нуммерт (Маремьяз), М.К.Уудам, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 863 (1973).
7. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, М.М.Карельсон, И.А.Коппель, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 223 (1973).
8. Ч.Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. II, ИЛ. М., 1951.

9. В.М.Маремяз, В.А.Палым, Реакц.способн.орган.соедин.,  
I, 85 (1964).
10. Справочник химика I, Госхимиздат 1963.
11. N.Moffit, Proc. roy. Soc., A200, 409 (1959).
12. Р.В.Визгерт, Усп. химии, 32, 3 (1963).
13. О.А.Реутов, Теоретическая органическая химия, Изд.  
Московского Ун-та 1956.
14. Р.Робинсон, Р.Стоке, Растворы электролитов, И.Л. М.,  
1963.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ.

Х. Гидролиз о- и п- $\text{SO}_3^-$ -фенилтозилатов при различных температурах в воде

В.М.Нуммер . М.К.Удам

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст. ССР

Поступило 17 октября 1974 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза о- и п- $\text{SO}_3^-$ -фенилтозилатов при 40, 50, 60, 75 и 85°C. Влияние добавок нейтрального электролита изучено при 60 и 85°C. Заметной зависимости бимолекулярной константы скорости от концентрации нейтрального электролита (в промежутке от 0,004 до 4,5 М) обнаружить не удалось.

Исходя из бимолекулярных констант скорости, вычислены параметры уравнения Аррениуса  $\lg A$  и  $E$  и найдены значения постоянных  $\sigma^\circ$  для о- и п- $\text{SO}_3^-$ -замещенных фенилов.

В предыдущих работах<sup>1-7</sup> приведены данные о влиянии концентрации нейтрального электролита на кинетику щелочного гидролиза о-, м- и п- $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , о-, м- и п- $\text{O}^-$ - и о-, м- и п- $\text{SO}_2^-$ -фенилтозилатов, м- и п- $\text{N}(\text{CH}_3)_3^-$  и м- и п- $\text{O}^-$ -фенилбензоатов, а также  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -замещенных алкилбензоатов. В большинстве случаев установлено, что, при больших концентрациях электролита, константа скорости достигает некоторого

предельного значения  $k_{\infty}$ . Однако для о- и п-О<sup>-</sup>-фенилтозилатов зависимости константы скорости от добавок электролита обнаружить не удалось<sup>2</sup>.

Выдвинуто предположение<sup>8</sup>, что величина максимального солевого эффекта  $\Delta \lg k_{\infty} = \lg k_{\infty} - \lg k_0$  является разностью реакционной способности свободных ионов и ионных пар или других ионных агрегатов, и что эта величина может быть вычислена как электростатическая составляющая свободной энергии, пересчитанная в шкалу  $\lg k$ .

Настоящая работа была предпринята в целях получения информации о влиянии добавок нейтрального электролита на скорость реакции щелочного гидролиза о- и п-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-замещенных фенилтозилатов.

п-SO<sub>3</sub>Na-фенилтозилат был получен в водном растворе щелочи, исходя из п-толуолсульфохлорида и магниевой соли фенол-п-сульфокислоты<sup>9</sup>. Найдено %: С 43,62, 43,36; Н 3,21, 3,15. Вычислено %: С 44,57; Н 3,17.

о-SO<sub>3</sub>K-фенилтозилат был синтезирован аналогичным путем исходя из калиевой соли фенол-о-сульфокислоты. Найдено %: С 42,22, 41,97; О 28,18; Н 3,27, 3,26. Вычислено %: С 42,74; О 26,30; Н 3,01.

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4 по методике, описанной ранее<sup>10</sup>. Скорость щелочного гидролиза исследовалась в псевдомономолекулярных условиях (20-кратный или больший избыток щелочи) при различных концентрациях NaOH при 40, 50, 60, 75 и 85°C в воде. Зависимость константы скорости от добавок нейтрального электролита исследовалась при 60 и 85°C. В качестве нейтрального электролита использовался NaCl. Интервалы концентрации NaOH, при которых проводились измерения кинетики, и условия спектрофотометрирования приведены в таблице I.

Значения псевдомономолекулярных констант  $k_I$  скорости определялись из наклона прямых в координатах  $2,3 \lg \frac{D - D_0}{D - D_t}$  время по методу наименьших квадратов. Значения бимолекулярных констант скорости вычислялись исходя из линейной зави-



Таблица I

Условия кинетических измерений. Интервал концентрации NaOH, рабочая длина волны  $\lambda$ , исходное значение молярного коэффициента погашения  $\epsilon_0$  (25°C) и изменение молярного коэффициента погашения в ходе реакции  $\Delta\epsilon$ .

Температура °C	п-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -фенилтозилат	о-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -фенилтозилат
	Интервал концентрации NaOH, M	
40,0	0,23 - 1,10	0,06 - 0,23
50,0	0,08 - 0,23	0,06 - 0,23
60,0	0,016-0,11	0,023- 0,12
75,0	0,016-0,058	0,012-0,060
85,0	0,004-0,16	0,0058-0,04
$\lambda$	255	255
$\epsilon_0$	1800	3300
$\Delta\epsilon$	25200	9800

симости  $k_1$  от концентрации NaOH (рис.1). В целях сравнения при 60 и 85°C были также вычислены арифметические средние значения всех найденных бимолекулярных констант скорости, включая константы скорости реакции, измеренные в присутствии добавок NaCl.

Значения бимолекулярных констант скорости щелочного гидролиза п- и о-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-фенилтозилатов и параметры активации E и lg A приведены в таблице 2.

На рисунках 2 и 3 приведены зависимости lg k от  $\sqrt{\mu}$  ( $\mu$  - ионная сила) для п- и о-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-фенилтозилатов при 85 и 60°C.

На рисунке 4 представлены зависимости lg k от 1/T для п- и о-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-фенилтозилатов.

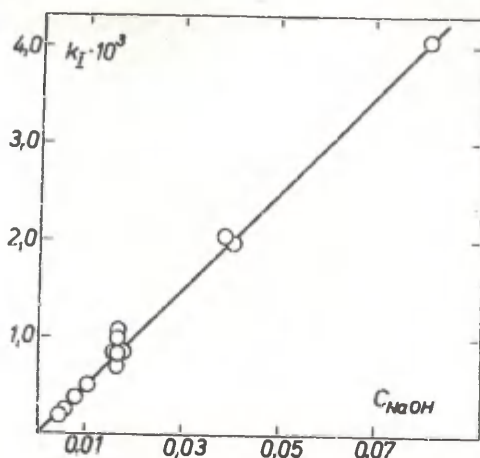


Рис. I. Зависимость псевдомолекулярной константы скорости  $k_1$  щелочного гидролиза  $p$ - $SO_3^-$ -фенилтозилата от концентрации  $NaOH$  при  $85^\circ C$ .

Таблица 2  
Бимолекулярные константы ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) скорости щелочного гидролиза  $p$ - и  $o$ - $SO_3^-$ -фенилтозилатов и параметры уравнения Аррениуса: энергия активации  $E$  и  $\lg A$ .

Температура $^\circ C$	$k \cdot 10^3$ ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )	
	$p$ - $SO_3^-$ -фенилтозилат	$o$ - $SO_3^-$ -фенилтозилат
40,0	$2,11 \pm 0,23$	$2,19 \pm 0,07$
50,0	$5,14 \pm 0,06$	$4,40 \pm 0,10$
60,0	$10,8 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,04$
	$11,4 \pm 0,5^*$	$9,90 \pm 0,30^*$
75,0	$24,0 \pm 0,9$	$22,0 \pm 0,3$
85,0	$50,3 \pm 0,9$	$44,0 \pm 0,5$
	$50,6 \pm 0,2^*$	$43,6 \pm 0,4^*$
$E$	$15135 \pm 490$	$14520 \pm 400$
$\lg A$	$7,92 \pm 0,32$	$7,49 \pm 0,26$

\* Вычислены с учетом констант скорости, измеренных в присутствии добавки  $NaCl$ .

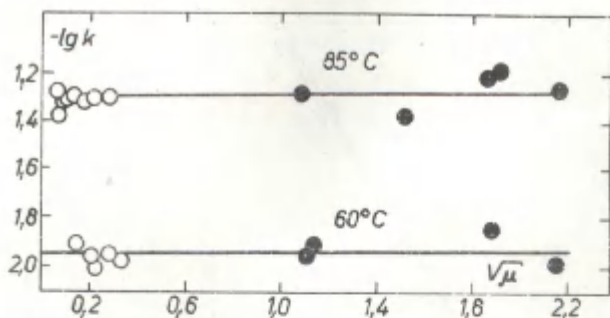


Рис.2. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для щелочного гидролиза  $p\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилата.

○ — без добавки NaCl

● — с добавкой NaCl.

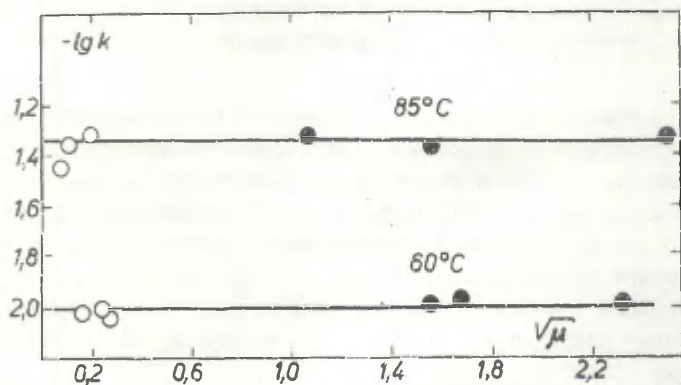


Рис.3. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для щелочного гидролиза  $o\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилата.

○ — без добавки NaCl

● — с добавкой NaCl.

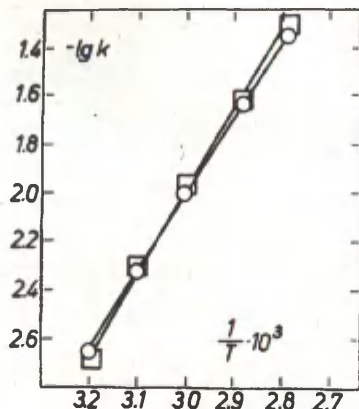


Рис. 4. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для щелочного гидролиза п- и о-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-фенилтозилата.

□ - точки для п-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-фенилтозилата  
○ - точки для о-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-фенилтозилата

Из рисунков 2 и 3 видно, что заметной зависимости константы скорости от концентрации нейтрального электролита в исследованном интервале концентрации обнаружить не удалось. Это относится как к о-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> - так и п-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-фенилтозилату. То же самое следует из данных, приведенных в таблице 2. Значения констант скорости, вычисленные с учетом констант скорости реакций с добавкой NaCl, практически не отличаются от констант скорости, найденных из зависимости  $k_T$  от концентрации NaOH.

В предыдущих работах нами использовалась модель электростатического взаимодействия, при расчете максимального солевого эффекта<sup>6,7</sup>, в том числе и в случае наличия двух плато на зависимости  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$ . В данном случае можно было ожидать положительного солевого эффекта, однако, этого не наблюдалось. Исходя из упомянутой выше электростатической

модели, независимость константы скорости межионной реакции от концентрации нейтрального электролита может наблюдаться в двух случаях: либо при отсутствии образования ионных пар обоими ионными реагентами, либо в том случае, если равновесия образования ионных пар сдвинуты практически полностью вправо. При этом первое или второе из этих условий должны выполняться во всем исследуемом диапазоне изменения суммарной концентрации электролита. Пока в нашем распоряжении нет каких-либо независимых фактов или аргументов, которые говорили бы в пользу соблюдения одного из этих условий в случае исследуемых в этой работе соединений. Результаты нашего предыдущего исследования<sup>7</sup> говорят в пользу того, что в этом диапазоне концентрации равновесие  $\text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+\text{OH}^-$  сдвинуто влево при минимальных, и вправо — при максимальных использованных концентрациях электролита. Поэтому в данных конкретных случаях требуется, чтобы равновесие



было бы сдвинуто вправо во всем исследованном промежутке суммарной концентрации электролита (включая  $\text{NaOH}$ ) начиная с 0,004 и кончая 4,5 М раствором. Неправдоподобность соблюдения этого условия достаточно очевидна. Хотя пока и отсутствуют соответствующие кондуктометрические данные.

Таким образом, включая обнаруженное ранее полное отсутствие солевого эффекта для  $\text{o-O}^-$  и  $\text{p-O}^-$ -фенилтозилатов<sup>2</sup>, теперь уже известно четыре случая, когда добавки нейтрального электролита не оказывают, в широком диапазоне ее концентрации, никакого влияния на константу скорости межионной реакции.

Поэтому следует признать, что проблема так называемого первичного солевого эффекта требует еще дополнительного исследования.

Что касается теории Бренстеда-Дебая-Гуккеля, ее полная неприменимость при качественной и количественной интерпретации фактов, обнаруженных в этой и предыдущих работах этой серии совершенно очевидно.

Исходя из величин бимолекулярных констант скорости вы-



числялись значения постоянных  $\pi$ -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> для о-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> и п-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> - фенилов. При расчете использовались величины  $\lg k_0$  (к для незамещенного производного) и  $\rho$ , опубликованные ранее<sup>6,10,11</sup>. Значения постоянных  $\sigma^\circ$  приведены в таблице 3.

Таблица 3  
Значения  $\sigma^\circ$  постоянных для п- и о-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> фенилов.

Температура °C	Замещенный фенил	
	п-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	о-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
40,0	0,335	0,359
50,0	0,379	0,339
60,0	0,386	0,367
75,0	0,307	0,281
85,0	0,358	0,294
ср = 0,351		ср = 0,328

Литературные значения постоянных  $\sigma^\circ$  для п-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> фенила<sup>12</sup>:  
0,36 ( $\mu=0,1$ )<sup>\*</sup>  
0,19 ( $\mu=0,01$ )<sup>\*</sup>  
0,09 ( $\mu=0,0001$ )<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> значения  $\sigma^\circ$  константы вычислены исходя из рK<sub>a</sub> п-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> - сульфобензойной кислоты<sup>12</sup>.

#### Л и т е р а т у р а . .

1. В.М.Маремяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Палъм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 127 (1971).
2. В.М.Маремяэ, В.А.Палъм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 591 (1971).
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Палъм, Реакц.способн.орган.соедин., 9, 697 (1972).
4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Палъм, Реакц.способн.орган.соедин., 9, 871 (1972).
5. В.А.Палъм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 243 (1973).

6. В.М.Нуммерт (Маремяз), М.К.Зудам, Реакц.способн.орган. соедин., 10, 863 (1973).
7. В.М.Нуммерт, В.А.Палым, этот выпуск, стр.579
8. В.А.Палым, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, М.М.Карельсон, И.А. Коппель, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 223 (1973).
9. Doherty, Stein, Bergmann, J.Biol.Chem., 135, 487 (1940).
10. В.М.Маремяз, В.А.Палым, Реакц.способн.орган.соедин., I, 85 (1964).
11. В.М.Маремяз, В.А.Палым, Реакц.способн.орган.соедин., 2, вып.3(5), 209 (1965).
12. Hch.Zollinger, W.Büchler, C.Wittwer, Helv.chim.acta, 36, 1711 (1953).

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ

У Щелочной гидролиз п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоатов  
при различных температурах в воде

В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 21 октября 1974 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоатов в зависимости от концентрации нейтрального электролита при 15, 25, 40 и 50°C. Влияние добавок нейтрального электролита изучено более детально при 25 и 50°C. Заметной зависимости бимолекулярной константы скорости от концентрации нейтрального электролита (в промежутке от 0,002 до 4,5 М) обнаружить не удалось.

Исходя из бимолекулярных констант скорости, вычислены параметры уравнения Аррениуса  $\lg A$  и  $E$  и значения постоянных  $\sigma^\circ$  для п- и м- $\text{CO}_2^-$ -замещенных фенилов.

Настоящее сообщение отражает очередной этап систематического исследования солевых эффектов межонных реакций с участием субстратов с заряженным заместителем.<sup>1-9</sup> В большинстве исследованных случаев было установлено, что при больших концентрациях электролита, константа скорости достигает некоторого предельного значения  $k_{\infty}$ . Однако в некоторых случаях (щелочной гидролиз п- $\text{O}^-$ -, о- $\text{O}^-$ -, п- $\text{SO}_3^-$ - и о- $\text{SO}_3^-$ -фенилтозилатов<sup>28</sup>) какой-либо зависимости константы скорости от добавок нейтрального электролита обнаружить не удалось. В связи с этим представляет интерес получить информации о влиянии добавок нейтрального электролита на скорость щелоч-

ного гидролиза п- и м-СОО<sup>-</sup>-фенилбензоатов.

п- и м-СОО<sup>-</sup>-фенилбензоаты были получены в растворах пиридина, исходя из бензоилхлорида и соответствующих оксибензойных кислот.

п-СОО<sup>-</sup>-фенилбензоат, т.пл., 227°C, Найдено %: С 68,11; О 26,84; Н 4,19. Вычислено %: С 69,92; О 26,42; Н 4,16.

м-СОО<sup>-</sup>-фенилбензоат, т.пл. 132°C. Найдено %: С 67,14; О 26,43; Н 3,93. Вычислено %: С 69,42; О 26,42; Н 4,16.

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А, снабженным ФЭУ и самописцем типа ЛР, по методике описанной ранее.<sup>3</sup> Измерения проводились в псевдомомолекулярных условиях при большом (не менее 20-кратном) избытке щелочи при 15, 25, 40 и 50°C в воде. Зависимость константы скорости от добавок нейтрального электролита исследовалась при всех указанных температурах, однако, более детально — при 25 и 50°C. В качестве нейтрального электролита использовался NaCl. Интервалы концентрации NaOH, при которых проводились измерения кинетики и условия спектрофотометрирования, приведены в таблице I.

Таблица I.

Условия кинетических измерений. Интервалы концентрации NaOH, рабочая длина волны  $\lambda$ , исходное значение молярного коэффициента погашения ( $\epsilon_0$ ) (25°C) и изменение молярного коэффициента погашения в ходе реакции  $\Delta\epsilon$ .

Температура °C	п-СОО <sup>-</sup> -фенилбензоат	м-СОО <sup>-</sup> -фенилбензоат
	Интервалы концентрации NaOH, м.10 <sup>3</sup>	
15,0	2,47 - 19,6	2,47 - 18,5
25,0	2,47 - 14,7	2,47 - 18,5
40,0	2,47 - 19,6	2,45 - 12,3
50,0	1,2 - 9,82	2,45 - 12,3
$\lambda$ (нм)	275	310
$\epsilon_0$	3990	7720
$\Delta\epsilon$	7280	2800

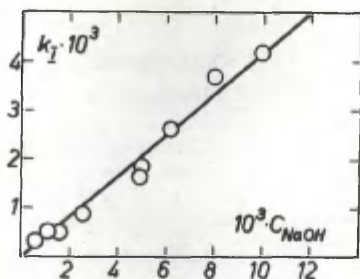


Рис. 1. Зависимость псевдомономолекулярной константы скорости  $k_I$  щелочного гидролиза  $p$ - $COO^-$ -фенилтозилата от концентрации щелочи при  $25^\circ C$

В случае отсутствия добавок нейтрального электролита, значения бимолекулярных констант скорости  $k$  вычислялись исходя из линейной зависимости псевдомономолекулярных констант  $k_I$  от концентрации  $NaOH$  (рис. 1). В случае добавок  $NaCl$ , значения бимолекулярных констант скорости  $k$  вычислялись путем деления псевдомономолекулярных констант  $k_I$  на концентрацию щелочи. Для совокупностей из всех полученных бимолекулярных констант вычислялись значения арифметических средних.

В целях сравнения, в таблице 2 приведены константы скорости щелочного гидролиза  $p$ - и  $m$ - $COO^-$ -фенилбензоатов без добавок  $NaCl$  и в присутствии последних. В таблице 2 приведены также параметры активации  $E$  и  $lgA$ , вычисленные исходя из констант скорости реакции без добавок  $NaCl$ .

На рисунках 2 и 3 приведены зависимости  $lgk$  от  $\sqrt{\mu}$  ( $\mu$  — ионная сила) для  $p$ - и  $m$ - $COO^-$ -фенилбензоатов при  $25$  и  $50^\circ C$ .

На рисунке 4 представлены зависимости  $lgk$  от  $1/T$  для  $p$ - и  $m$ - $COO^-$ -фенилбензоатов.

Из рис. 2 и 3 видно, что заметной зависимости константы скорости от концентрации нейтрального электролита в иссле-



Таблица 2

Бимолекулярные константы ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) скорости щелочного гидролиза п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоатов и параметры уравнения Аррениуса: энергия активации  $E$  и  $\lg A$

Температура $^{\circ}\text{C}$	п- $\text{COO}^-$ -фенилбензоат	м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоат
	к.10 $[M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}]$	
15,0	$2,20 \pm 0,04$ $3,40 \pm 0,08$	$1,69 \pm 0,19$ $2,55 \pm 0,10^{\#}$
25,0	$4,00 \pm 0,10$ $4,42 \pm 3,47^{\#}$	$3,09 \pm 0,40$ $3,47 \pm 0,11^{\#}$
40,0	$8,74 \pm 0,28$ $10,2 \pm 0,4^{\#}$	$6,38 \pm 0,60$ $6,35 \pm 0,22^{\#}$
50,0	$13,4 \pm 0,2$ $14,7 \pm 0,4^*$	$10,8 \pm 0,9$ $10,0 \pm 0,3^{\#}$
$E$	$9576 \pm 190$	$9670 \pm 240$
$\lg A$	$6,61 \pm 0,14$	$6,57 \pm 0,17$

$^{\#}$  Величины  $k$  измерены в присутствии  $\text{NaCl}$ .

дованном интервале концентрации обнаружить не удалось. Это относится как к п- $\text{COO}^-$ - так и к м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоату. То же самое следует из данных, приведенных в таблице 2. Значения констант скорости реакции с добавкой  $\text{NaCl}$  практически не отличаются (при 25 и  $50^{\circ}\text{C}$  эти отличия не превышают 0,07 логарифмических единиц) от констант скорости, найденных из зависимости  $k_1$  от концентрации  $\text{NaOH}$ .

В одной из предыдущих публикаций <sup>6</sup> исследовалась зависимость константы скорости щелочного гидролиза п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилтозилатов от концентрации нейтрального электролита. Было найдено, что зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  имеет "плато" в случае обоих  $\text{COO}^-$ -фенилтозилатов. Исходя из величин  $k_0$  для чистой воды и  $k_{\infty}$  для плато были найдены соответствующие значения постоянных  $\sigma^-$  и  $\sigma^+$ . В целях сравнения для п- и

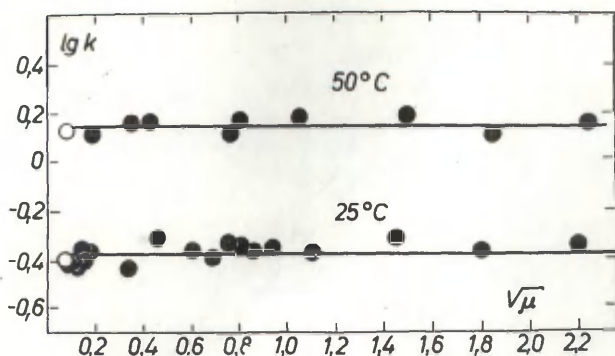


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для щелочного гидролиза  $p\text{-COO}^-$ -фенилбензоата при 25 и  $50^{\circ}\text{C}$   
 ○ - без добавок  $\text{NaCl}$  ( $\mu < 0,10$ )  
 ◐ - с добавкой  $\text{NaCl}$

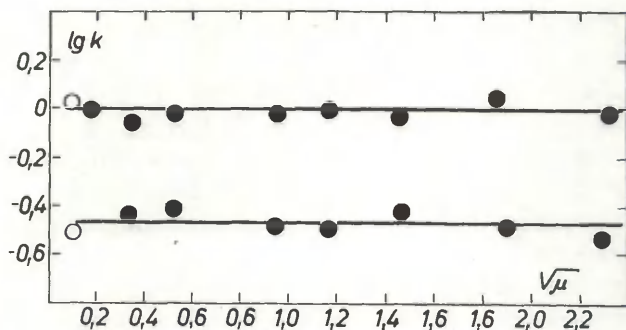


Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для щелочного гидролиза  $m\text{-COO}^-$ -фенилбензоата при 25 и  $50^{\circ}\text{C}$   
 ○ - без добавок  $\text{NaCl}$  ( $\mu < 0,15$ )  
 ◐ - с добавкой  $\text{NaCl}$

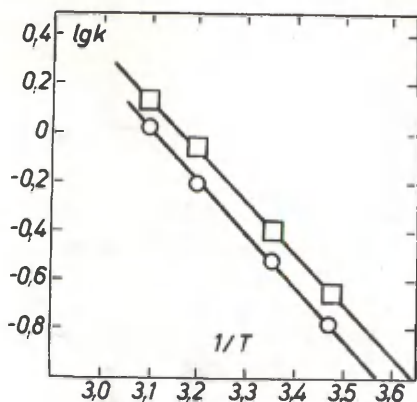


Рис.4. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для щелочного гидролиза п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоата

□ - п- $\text{COO}^-$ -фенилбензоат

○ - м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоат

м- $\text{COO}^-$ -фенилов вычислялись значения постоянных  $\sigma^\circ$  исходя констант скоростей щелочного гидролиза п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилбензоатов. Сопоставление полученных постоянных  $\sigma^\circ$  и постоянных  $\sigma^\circ$  и  $\sigma_w^\circ$ , найденных исходя из данных для щелочного гидролиза фенилтозилатов, представляет особый интерес, поскольку таким путем можно надеяться получить информацию о состоянии реагирующих веществ в случае щелочного гидролиза  $\text{COO}^-$ -фенилбензоатов. Величины  $\sigma^\circ$ , найденные исходя из  $k$  щелочного гидролиза  $\text{COO}^-$ -фенилбензоатов, практически совпадают со значениями  $\sigma^\circ$ , вычисленными исходя из констант скоростей  $k$  щелочного гидролиза указанных тозилатов для чистой воды (см. табл.3).

Соотношение

$$(\sigma^\circ)_{\text{CO}_2}^{\text{тоз}} = (\sigma^\circ)_{\text{CO}_2}^{\text{бенз}} \neq (\sigma_w^\circ)_{\text{CO}_2}^{\text{тоз}}$$

имеет место как для п- $\text{CO}_2^-$  так и м- $\text{CO}_2^-$ -фенила. Поскольку

Таблица 3

Величины  $\sigma^\circ$ -постоянных для п- и м- $\text{COO}^-$ -фенила

Температура °C	Величины $\sigma^\circ$ вычислены исходя из $k$ щелочного гидролиза			
	Фенилбензоатов		Фенилтозилатов <sup>6</sup>	
	п- $\text{COO}^-$	м- $\text{COO}^-$	п- $\text{COO}^-$	м- $\text{COO}^-$
15,0	- 0,051	- 0,172	средние значения:	средние значения;
25,0	-0,043	- 0,164	$\sigma^\circ = - 0,122$	$\sigma^\circ = - 0,195$
40,0	- 0,090	- 0,273	$\sigma_\infty^\circ = 0,207^*$	$\sigma_\infty^\circ = 0,122^{**}$
50,0	- 0,129	- 0,257		
	ср.=-0,078	ср.=-0,194		

\*Вычислены из  $k_\infty$  для плато

принято, что экстраполированные к чистой воде константы скорости межмолекулярных реакций относятся к свободным ионам, по-видимому, и в случае щелочного гидролиза п- и м- $\text{COO}^-$ -фенилтозилатов происходит реакция между ионами типа  $\text{RCO}_2^-$  и  $\text{OH}^-$ . Однако, следует отметить, что такой вывод является пока предварительным, поскольку отсутствуют результаты кондуктометрических измерений. Если эти реакции действительно протекают с участием свободных ионов, то остается неясным, почему при этом отсутствует чувствительность к добавкам нейтрального электролита.

## Л и т е р а т у р а

1. В.М.Маремьяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 127 (1971).
2. В.М.Маремьяэ, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 591 (1971).
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ) В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 9, 697 (1972).

4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт(Маремяз), В.А.Пальм, Реакц.способн. орган соедин., 9, 871 (1972).
5. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц. способн.орган.соедин., 10, 243 (1973).
6. В.М.Нуммерт (Маремяз), М.К.Уудам, Реакц.способн.орган. соедин., 10, 863 (1973).
7. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, этот выпуск, стр. 579
8. В.М.Нуммерт, М.К.Уудам, этот выпуск, стр. 599
9. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, М.М.Карельсон, И.А.Коп-пель, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 223 (1973).



НЕКОТОРЫЕ ФОРМАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ  
ДЛЯ СУБСТРАТОВ С ЗАРЯЖЕННЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

В.М. Нуммерт

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 23 октября 1974 г.

Сопоставлено влияние концентрации нейтрального электролита на скорость реакции щелочного гидролиза фенилтозилатов и фенилбензоатов, имеющих в фенильной группе заряженный заместитель. Установлено соблюдение линейных зависимостей между следующими величинами:  $\lg k(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}^\pm)$  и  $\lg k(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^\pm)$ ;  $\lg k_\infty$  и  $\lg k_0$ ;  $\Delta \lg k_\infty$  и  $\lg k_0$ ;  $\Delta \lg k_\infty(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}^\pm)$  и  $\Delta \lg k_\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^\pm)$ ;  $\Delta \lg k_\infty$  и  $\sigma_{\text{X}}^\pm$  где через  $\text{X}^\pm$  обозначен ионный заместитель. Указанные закономерности охватывают в пределах единых зависимостей субстраты как с положительно, так и с отрицательно заряженным заместителем.

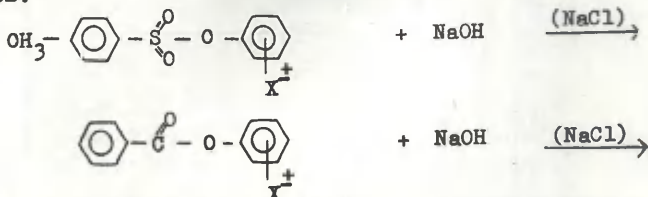
В предыдущих наших работах<sup>1-9</sup> приведены данные систематического изучения влияния концентрации нейтрального электролита на константы скоростей щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов и фенилбензоатов с заряженным заместителем ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{CO}_2^-$ ) в о-, м- и п-положениях. В большинстве исследованных случаев было установлено, что при больших концентрациях электролита константа скорости достигает некоторого предельного значения  $k_\infty$ . Однако в некоторых случаях (щелочный гидролиз п- и о- $\text{SO}_3^-$ -, п- и о- $\text{O}^-$ -фенилтозилатов<sup>2,8</sup> и п- и м- $\text{CO}_2^-$ -фенилбензоатов<sup>9</sup>) какой-либо зависимости константы скорости от добавок нейтрального электролита обнаружить не удалось. Нельзя не от-

метить, что проявление или отсутствие солевого эффекта в случае какого-либо данного заряженного заместителя зависит от рассматриваемой реакции. В случае щелочного гидролиза п- и м- $\text{CO}_2^-$ -замещенных фенилтозилатов<sup>6,7</sup> было обнаружено хорошо выраженная зависимость константы скорости от концентрации электролита, в то же время, как для щелочного гидролиза п- и м- $\text{CO}_2^-$ -фенилбензоатов<sup>9</sup> аналогичная зависимость отсутствует. Обратное положение имеет место для п- $\text{O}^-$ -заместителя и в случае щелочного гидролиза п- $\text{O}^-$ -фенилтозилата<sup>2</sup> солевой эффект не был обнаружен. В то же время для щелочного гидролиза п- $\text{O}^-$ -фенилбензоата<sup>3</sup> наблюдается вполне "нормальная" зависимость константы скорости от добавок электролита. Аналогичная ситуация была найдена Заборном с сотрудниками<sup>II, 12</sup> при исследовании реакции бензоилтриметилсиланов ( $\text{X}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  с гидроокисью натрия. В случае  $\text{X}=\text{PMe}_3^+$ , солевой эффект практически не был обнаружен.<sup>12</sup> Однако, в случае  $\text{X}=\text{CO}_2^-$  наблюдалась довольно сильная зависимость константы скорости от концентрации электролита<sup>11</sup> ( $\Delta \lg k_\infty = 0,6-0,7$ ). Как это нами уже неоднократно отмечалось, эти факты говорят о том, что для описания влияния добавок нейтрального электролита на кинетику межионных реакций, с участием субстратов с заряженным заместителем, теория Бренстеда-Дебая-Гюккеля неприменима даже для качественной интерпретации всех наблюдаемых солевых эффектов (или их отсутствия).

Выдвинуто предположение,<sup>10</sup> что величина максимального солевого эффекта  $\Delta \lg k_\infty = \lg k_\infty - \lg k_0$  является разностью реакционной способности свободных ионов и ионных пар (или других ионных агрегатов), и что эта величина может быть вычислена как электростатическая составляющая свободной энергии, пересчитанная в шкалу  $\lg k$ . В нескольких конкретных случаях применение электростатической модели позволило количественно интерпретировать проявленные солевые эффекты,<sup>5-7, 10</sup> в том числе и наличие двух плато на зависимости  $\lg k$  от концентрации электролита, наблюдаемых в случае щелочного гидролиза о- $\text{CO}_2^-$ -фенилтозилата.<sup>7</sup> Тем не менее, для объяснения всех солевых эффектов, наблюдаемых нами для реакции щелочного гидролиза замещенных тозилатов и бензоатов, пока ещё не уда-

лось использовать указанную модель, основанную на учете электростатического взаимодействия между заряженным заместителем и реакционным центром.

В настоящем сообщении сопоставляются влияния как заряженных заместителей, так и концентрации нейтрального электролита на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов:



Величины  $\lg k_0$ ,  $\lg k_\infty$  и  $\Delta \lg k_\infty$  для щелочного гидролиза фенилтозилатов при  $50^\circ\text{C}$  в воде приведены в таблице I.  $k_0$  означает константу скорости, экстраполированную к нулевой концентрации электролита;  $k_\infty$  — предельную константу скорости (на плато) при больших концентрациях электролита;  $\Delta \lg k_\infty = \lg k_\infty - \lg k_0$ . Все указанные величины найдены исходя из констант скоростей щелочного гидролиза, измеренных с использованием NaOH в качестве щелочи и NaCl в качестве добавляемого электролита.

Величины  $\sigma_{\text{X}^+}^{\text{O}}$  и  $(\sigma_{\text{X}^+}^{\text{O}})_{\text{X}^+}$ , вычисленные исходя из  $\lg k_0$  и  $\lg k_\infty$  щелочного гидролиза тозилатов и бензоатов, приведены в табл. 2.

Сопоставление величин  $\lg k_0$ ,  $\lg k_\infty$  и  $\Delta \lg k_\infty$  позволило установить наличие линейных зависимостей между следующими величинами:

1.  $\lg k_{\text{OH}}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}^+)$  и  $\lg k_{\text{OH}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^+)$
2.  $\lg k_\infty$  и  $\lg k_0$ .
3.  $\Delta \lg k_\infty$  и  $\lg k_0$ .
4.  $\Delta \lg k_\infty(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}^\pm)$  и  $\Delta \lg k_\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^\pm)$

Параметры корреляции указанных зависимостей приведены в табл. 3.

Таблица I

Значения  $\lg k_o$ ,  $\lg k_{oo}$  и  $\Delta \lg k_{oo}$  для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов и фенилбензоатов при 50°C в воде, измеренные в присутствии NaOH и NaOI

Заместитель X <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -X <sup>±</sup> **			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -X <sup>±</sup> **		
	$\lg k_o$	$\lg k_{oo}$	$\Delta \lg k_{oo}$	$\lg k_o$	$\lg k_{oo}$	$\Delta \lg k_{oo}$
2-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,518 (I)	-0,079 (I)	-0,60	-	-	-
3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1,198 (I)	-1,542 (I)	-0,34	I,116 (8)	0,48 (3)	-0,64
4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1,420 (I)	-1,816 (I)	-0,40	I,085 (3)	0,55 (3)	-0,54
2-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-2,357 (8)	-	0			
4-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-2,290 (8)	-	0			
2-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-4,119 (7)	-3,547 (7)	0,57	-0,95 ***	-0,55 ***	0,40
3-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	-3,168 (7)	0,95			
4-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-3,229 (6)	-2,671 (6)	0,58	0,034 (9)		0
3-O <sup>-</sup>	-3,086 (8)	-2,594 (8)	0,50	0,124 (9)		0
4-O <sup>-</sup>	-4,440 **	-3,778 (2)	0,79	-0,508 (3)	-0,24 (3)	0,27
	-4,310 (2)			-0,537 (3)	-0,26 (3)	0,27

\* В скобках указана ссылка на источник данных

\*\* Вычислено исходя из уравнения Арренюса

\*\*\* Более подробно данные для щелочного гидролиза 2-CO<sub>2</sub>-фенилбензоата будут опубликованы особо.

Таблица 2

Величины  $\sigma_X^+$  и  $(\sigma_X^0)_X^+$ , вычисленные исходя из щелочного гидролиза  
фенилтозилатов и фенилбензоатов

Заместитель $X^+$	$CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_4-X^+$ ■		$C_6H_5CO_2C_6H_4-X^+$ ■	
	$\sigma_X^+$	$(\sigma_X^0)_X^+$	$\sigma_X^+$	$(\sigma_X^0)_X^+$
$2-N(OH)_3^+$	1,946	1,683	-	-
$3-N(OH)_3^+$	1,042	0,798	1,094	0,386 (50°C)
$4-N(OH)_3^+$	0,880	0,655	1,725	0,386 (50°C)
$2-SO_3^-$	0,328			
$4-SO_3^-$	0,351			
$2-CO_2^-$	-0,687	-0,354	-1,36 (50°C)	-0,77 (50°C)
$3-CO_2^-$	-0,195	-0,133	-0,194	
$4-CO_2^-$	-0,122	-0,122	-0,078	
$3-O^-$	-0,874 (50°C)	0,207	-0,886	-0,57
	-1,263 (85°C)	-0,488 (50°C)		
$4-O^-$	-0,815	-0,591 (50°C)	-0,833	-0,58

\* Величины  $\sigma^0$  вычислялись как средние арифметические значения из  $\sigma^0$ , вычисленных из данных для разных температур. Если такое усреднение не осуществлено, то в скобках указана соответствующая температура.

Таблица 3

Параметры различных линейных зависимостей типа  $y = a + bx$  ( $H_2O$ ,  $50^\circ C$ )

$y/x$	Тип заместителей	a	b	r	s
$lg T_{103} / lg C_{Benz}$	мета, пара-, заряженные	$-3,415 \pm 0,041$	$1,998 \pm 0,081$	0,997	0,048
$lg T_{103} / lg C_{Benz}$	мета, пара-, незаряженные и заряженные	$-3,363 \pm 0,028$	$1,904 \pm 0,040$	0,998	0,077
$lg C_{103} / lg C_{Tosylat}$	мета, пара-	$-0,798 \pm 0,164$	$0,632 \pm 0,058$	0,984	0,157
$\Delta lg C_{103} / lg C_{Tosylat}$	мета, пара-	$-0,826 \pm 0,165$	$-0,390 \pm 0,056$	0,970	0,152
$lg C_{103} / lg C_{Benzoyl}$	мета, пара-	$-0,012 \pm 0,019$	$0,467 \pm 0,026$	0,994	0,043
$\Delta lg C_{103} / lg C_{Benzoyl}$	мета, пара-	$-0,003 \pm 0,022$	$-0,533 \pm 0,026$	0,995	0,041
$\Delta lg C_{103} / \Delta lg C_{Benz}$	мета, пара-	$0,399 \pm 0,097$	$1,295 \pm 0,190$	0,989	0,135
	мета, пара-, орто-	$0,410 \pm 0,050$	$1,315 \pm 0,103$	0,994	0,096
$\Delta lg C_{103} / \sigma_X^+$	мета, пара-	$0,314 \pm 0,060$	$-0,673 \pm 0,088$	0,968	0,142
$\Delta lg C_{103} / \sigma_X^+$	мета, пара-	$-0,095 \pm 0,018$	$-0,455 \pm 0,023$	0,995	0,044



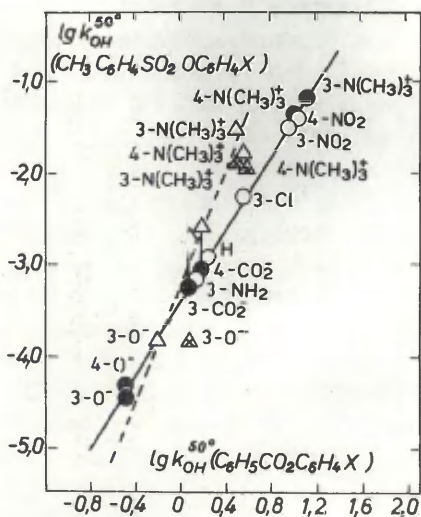


Рис. I. Зависимость  $\lg k$  щелочного гидролиза фенилтозилатов от  $\lg k$  щелочного гидролиза фенилбензоатов в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ .

- — точки для незаряженных заместителей
- — точки для заряженных заместителей с использованием экстраполированных к чистой воде величин  $k_0$
- △ — точки для заряженных заместителей с использованием величин  $k_\infty$
- △ — точки для заряженных заместителей полученные с учетом электростатической поправки

На рис. I приведена зависимость  $\lg k$  щелочного гидролиза тозилатов от соответствующих значений для щелочного гидролиза бензоатов. Если для субстратов с заряженным заместителем использовать величину  $k_o$ , то точки для всех м- и п-замещенных субстратов с заряженным заместителем ( $3-N(CH_3)_3^+$ ,  $4-N(CH_3)_3^+$ ,  $3-CO_2^-$ ,  $4-CO_2^-$ ,  $3-O^-$ ) укладываются на общую прямую с точками для субстратов с незаряженными м- и п-заместителями ( $r=0,998$ , табл.3). Включение субстратов с заряженным заместителем несколько не ухудшает корреляцию (см. табл. 3).

Как уже отмечено, для щелочного гидролиза 4- $O^-$ -фенилтозилата солевой эффект отсутствует. Поскольку точка для 4- $O^-$ -фенила довольно хорошо укладывается на общую прямую с другими заместителями, если при этом использовать значение  $k_o$  для щелочного гидролиза 4- $O^-$ -фенилтозилата, то логично предполагать, что константа скорости для 4- $O^-$ -фенилтозилата характеризует именно реакцию между свободными ионами.

При откладывании в тех же координатах величин  $k_{\infty}$ , точки для субстратов с положительно заряженным заместителем ( $3-N(CH_3)_3^+$ ,  $4-N(CH_3)_3^+$ ) отклоняются от общей прямой, а точка для 3- $O^-$ -заместителя находится на общей прямой с точками для незаряженных заместителей. Возможно, что точки для  $\lg k_{\infty}$  образуют другую, отдельную прямую, которая пересекает только что рассмотренную прямую в точке, соответствующей 3- $O^-$ -заместителю. Если внести в величины  $\lg k_o$  поправки на внутримолекулярное электростатическое взаимодействие между заряженным заместителем и реакционным центром в активированном состоянии, равные для тозилатов и бензоатов, то точки для субстратов с заряженным заместителем также отклоняются от общей прямой.

Недавно было показано<sup>13</sup>, что в случае равновесных процессов учет электростатического составляющего в  $pK_a$  приводит к единому для каждой данной реакционной серии значению фактора индукционной проводимости атома углерода ( $\chi_{CH_2}^*$ ) для различных алифатических органических кислот как с заряженным так и незаряженным заместителем. Этот результат в принципе отличается от вывода, вытекающего от приведенной обработки кинетических данных для щелочного гидролиза фе-

нитрозилатов и фенилбензоатов. Реакционная способность субстратов с заряженным м- и п- заместителем в межонной реакции вполне "нормально" зависит от заместителя, не отличаясь, хотя бы формально, от субстратов с незаряженным м- и п- заместителем в реакции с ионным реагентом. Однако, в случае реакций, протекающих с участием ионных пар, реакционная способность субстратов с заряженным заместителем не описывается той же зависимостью, которая охватывает субстраты с незаряженным м- и п- заместителем.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости  $\lg k_{\infty}$  от  $\lg k_0$  для щелочного гидролиза фенилтозилатов и фенилбензоатов в воде при 50°C. В случае как тозилатов так и бензоатов для субстратов с положительно и отрицательно заряженным заместителем

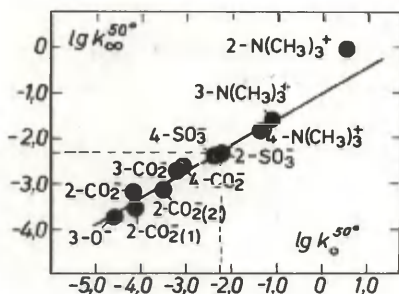


Рис.2. Зависимость  $\lg k_{\infty}$  от  $\lg k_0$  щелочного гидролиза фенилтозилатов в H<sub>2</sub>O при 50°C. В случае 2-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>-фенилтозилата использовались следующие значения  $\lg k_0$  и  $\lg k_{\infty}$ : обозначение

2-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> -  $\lg k_0$  и  $\lg k_{\infty}$  (2) (на втором плато)

2-CO<sub>2</sub>(1) -  $\lg k_0$  и  $\lg k_{\infty}$  (1) (на первом плато)

2-CO<sub>2</sub>(2) -  $\lg k_{\infty}$  (1) =  $\lg k_0$  и  $\lg k_{\infty}$  (2)

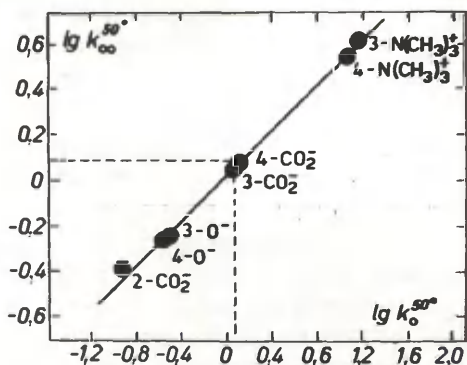


Рис. 3. Зависимость  $\lg k_{\infty}$  от  $\lg k_0$  щелочного гидролиза фенолбензоатов в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ .

укладываются на одну и ту же прямую (см. табл. 3). В случае щелочного гидролиза тозилатов субстраты с  $2\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$  и  $2\text{-CO}_2^-$ -заместителем несколько отклоняются от прямолинейной зависимости. Если в случае  $2\text{-CO}_2^-$ -замещенного фенолтозилата учитывать величины  $\lg k_{\infty}$  и  $\lg k_0$  для двух плато по-отдельности, принимая для точки  $2\text{-CO}_2^-(2)$   $\lg k_0 = \lg k_{\infty}(1)$ , то соответствующие точки, обозначаемые через  $2\text{-CO}_2^-(1)$  и  $2\text{-CO}_2^-(2)$  укладываются на прямую для м- и п- заместителей. В случае зависимости  $\lg k_{\infty}$  от  $\lg k_0$  (рис. 3) отклонение точки для  $2\text{-CO}_2^-$ -фенилтозилата незначительно.

В линейной зависимости между величинами  $\lg k_{\infty}$  и  $\lg k_0$  существует изопараметрическая точка, определяемая условием  $\lg k_{\infty} = \lg k_0$ . В одну сторону от этой точки располагаются субстраты характеризующиеся наличием отрицательного солевого эффекта, в другую сторону — субстраты, для которых наблюдается положительный солевой эффект (см. рис. 4 и 5). В точке  $\lg k_{\infty} = \lg k_0$  константа скорости межионной реакции не отличается от константы скорости реакции, протекающей с участием ионных пар (или ионной пары). Именно в такую изопараметрическую

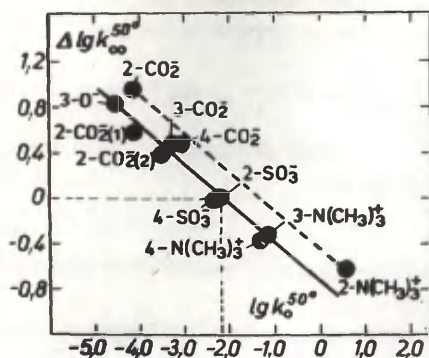


Рис. 4. Зависимость  $\Delta \lg k_{\infty}$  от  $\lg k_0$  щелочного гидролиза фенилтозилатов в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ . В случае  $2\text{-CO}_2^-$ -фенилтозилата использовались следующие значения  $\lg k_0$  и  $\lg k$ :

Обозначение

$2\text{-CO}_2^-$  -  $\lg k_0$  и  $\Delta \lg k_{\infty} = \lg k_{\infty(2)} - \lg k_0$ .

$2\text{-CO}_2^-(1)$  -  $\lg k_0$  и  $\Delta \lg k_{\infty} = \lg k_{\infty(1)} - \lg k_0$ .

$2\text{-CO}_2^-(2)$  -  $\lg k_0 = \lg k_{\infty(1)}$  и  $\Delta \lg k_{\infty} = \lg k_{\infty(2)} - \lg k_{\infty(1)}$ .

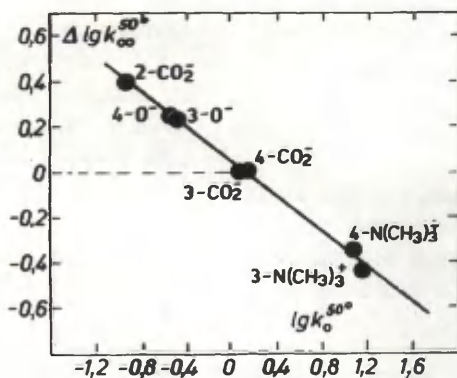


Рис. 5.  
Зависимость  $\Delta \lg k_{\infty}$  от  $\lg k_0$  щелочного гидролиза фенилбензоатов в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ .

точку попадают значения константы скорости  $4\text{-SO}_3^-$  и  $2\text{-SO}_3^-$ -замещенных производных в случае щелочного гидролиза фенилтозилатов:

$$\lg k(\text{SO}_3^-) = \lg k_0(\text{SO}_3^-) = \lg k_\infty(\text{SO}_3^-),$$

и  $3\text{-CO}_2^-$  и  $4\text{-OO}_2^-$ -замещенных производных в случае щелочного гидролиза фенилбензоатов

$$\lg k(\text{CO}_2^-) = \lg k_0(\text{CO}_2^-) = \lg k_\infty(\text{OO}_2^-),$$

для которых солевых эффектов экспериментально не было обнаружено.

Линейная зависимость величин  $\Delta \lg k_\infty$  от  $\lg k_0$  (рис. 4 и 5) следует из такой же зависимости между  $\lg k_\infty$  и  $\lg k_0$ . Если

$$\lg k_\infty = a_1 + b_1 \lg k_0 \quad (1)$$

$$\text{и } \Delta \lg k_\infty = a_2 + b_2 \lg k_0, \quad (2)$$

$$\text{то } a_1 = a_2 \text{ и } b_2 = b_1 - 1 \quad (3)$$

Величины  $a$  и  $b$  для зависимостей (1) и (2), приведенные в табл. 3, показывают, что равенство (3) действительно выполняется в случае щелочного гидролиза как тозилатов, так и бензоатов. В случае зависимости  $\Delta \lg k_\infty$  от  $\lg k_0$  для тозилатов (рис. 4) точки для  $o$ -производных отклоняются, как это было найдено в случае зависимости  $\lg k_\infty$  от  $\lg k_0$ . В случае линейной зависимости  $\Delta \lg k_\infty$  от  $\lg k_0$  величины констант скорости щелочного гидролиза  $4\text{-SO}_3^-$  и  $2\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилатов (рис. 4) и  $4\text{-CO}_2^-$  и  $3\text{-CO}_2^-$ -фенилбензоатов (рис. 5) соответствуют значению  $\Delta \lg k_\infty = 0$ , как этого и следовало ожидать. Представляется интересным отметить, что для щелочного гидролиза как тозилатов, так и бензоатов, равенства  $\lg k_\infty = \lg k_0$  и  $\Delta \lg k_\infty = 0$ , соблюдаются для заместителя, сходного с реакционным центром в активированном состоянии.

Между величинами солевых эффектов  $\Delta \lg k_\infty$  для щелочного гидролиза тозилатов и бензоатов также соблюдается линейность  $\Delta \lg k_\infty(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}^\pm) = a + b \Delta \lg k_\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^\pm) \quad (4)$

Зависимость (4) по своему содержанию является примером выполнения линейной зависимости между изменениями свободных



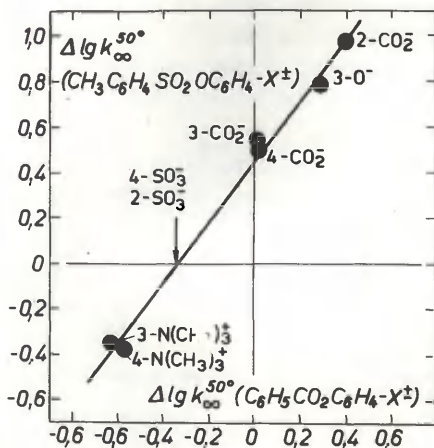


Рис. 6. Зависимость между величинами  $\Delta \lg k_{\infty}$  щелочного гидролиза фенилтозилатов и  $\Delta \lg k_{\infty}$  щелочного гидролиза фенилбензоатов в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$

энергий (Л.С.Э), обусловленными солевыми эффектами. Величины  $\Delta \lg k_{\infty}$  для щелочного гидролиза тозилатов и бензоатов существенно различаются. Особо следует подчеркнуть, что зависимость (4) не проходит через начало координат а наклон  $b$  отличается от единицы ( $a=0,399$  и  $b=1,30$ , см. табл. 3).

Пока остается непонятным, почему величины солевого эффекта, а также отсутствие и проявление их для какого-либо определенного заряженного заместителя, зависит от конкретной реакционной серии. Однако ясно, что величины солевого эффекта для одной реакционной серии закономерно зависит от аналогичных величин для другой реакционной серии, включая как отрицательно так и положительно заряженные заместители, а также отсутствие солевого эффекта в случае определенного заместителя. Благодаря линейной зависимости между солевыми эффектами для разных реакционных серий открывается возможность предсказать величины солевых эффектов для заместителей, для которых экспериментальные данные отсутствуют. Например,

из этой линейности следует, что заместитель  $\text{SO}_3^-$ , в случае реакции щелочного гидролиза фенолбензоатов, должен характеризоваться отрицательным солевым эффектом ( $\Delta \lg k_\infty \approx 0,31$ ), обычно наблюдаемым в случае положительно заряженных заместителей.

Сопоставление величин  $\Delta \lg k_\infty$  с постоянными  $\sigma_X^{o+}$  (Рис. 7), вычисленными исходя из значений  $k_o$ , позволяет получить еди-

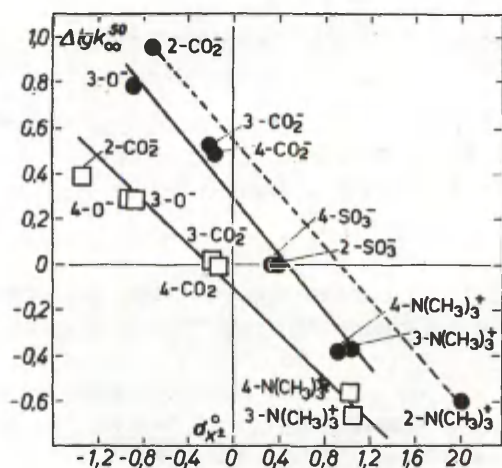


Рис. 7. Зависимость  $\Delta \lg k_\infty$  от  $\sigma_X^{o+}$  для щелочного гидролиза фенолтозилатов и фенолбензоатов в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$

● — точки для фенолтозилатов

□ — точки для фенолбензоатов

ную для величин  $\Delta \lg k_{\infty}$  щелочного гидролиза тозилатов и бензоатов зависимость, которая может быть выражена следующим образом:

$$\Delta \lg k_{\infty} = a + b \sigma_X^{\circ+} \quad (5)$$

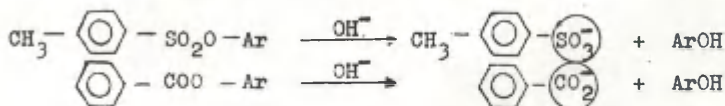
$$\text{или } \Delta \lg k_{\infty} = \Delta \lg k_{\infty}^{\circ} - \rho_{\infty} \sigma_X^{\circ+} \quad (6)$$

$$\Delta \lg k_{\infty} = \rho_{\infty} (\sigma_{\text{кр}}^{\circ} - \sigma_X^{\circ+}) \quad (7)$$

Величины  $a = \Delta \lg k_{\infty}^{\circ}$  и  $b = -\rho_{\infty}$  для щелочного гидролиза тозилатов и бензоатов приведены в табл. 3. В случае как тозилатов, так и бензоатов, при условии  $\sigma_X^{\circ+} = 0$ , величина  $\Delta \lg k_{\infty} \neq 0$ . Для  $\sigma_X^{\circ+} = 0$  величина  $\Delta \lg k_{\infty} = \Delta \lg k_{\infty}^{\circ}$  может быть записана также следующим образом:

$$\Delta \lg k_{\infty}^{\circ} = \rho_{\infty} \sigma_{\text{кр}}^{\circ} \quad (8)$$

Исходя из значений  $\Delta \lg k_{\infty}^{\circ}$  и  $\rho_{\infty}$  можно вычислить величины  $\sigma_{\text{кр}}^{\circ}$  для обеих реакционных серий. Для тозилатов вычисленная величина  $\sigma_{\text{кр}}^{\circ} = 0,46$  и для бензоатов  $\sigma_{\text{кр}}^{\circ} = -0,21$ . Если учитывать отклонение величин  $\Delta \lg k_{\infty}^{\circ}$  и  $\rho_{\infty}$  (см. табл. 3), то можно считать, что значению  $\sigma_{\text{кр}}^{\circ} = 0,46$  соответствует заместитель  $4\text{-SO}_3^-$  и значению  $\sigma_{\text{кр}}^{\circ} = -0,21$  заместитель  $3\text{-CO}_2^-$  или  $4\text{-CO}_2^-$ . Следовательно  $\sigma_{\text{кр}}^{\circ} = \sigma_{4\text{-SO}_3^-}^{\circ}$  для щелочного гидролиза тозилатов и  $\sigma_{\text{кр}}^{\circ} = \sigma_{4(3)\text{-CO}_2^-}^{\circ}$  для щелочного гидролиза бензоатов. Критическим заместителем, для которого  $\Delta \lg k_{\infty}^{\circ} = 0$ , в случае щелочного гидролиза как тозилатов так и бензоатов является группа, образующаяся из реакционного центра в результате рассматриваемой реакции:



Заслуживает особого подчеркивания, что эти заместители,  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{CO}_2^-$ , расположены не в том бензольном кольце, к которому примыкает заряженный заместитель.

## Л и т е р а т у р а

1. В.М.Маремьяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг. соедин., 8, 127 (1971).
2. В.М.Маремьяэ, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 8, 591 (1972).
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц.способн. орг. соедин., 9, 697 (1972).
4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 871 (1972).
5. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 243 (1973).
6. В.М.Нуммерт(Маремьяэ), М.К.Уудам, Реакц. способн. орг.
7. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, этот выпуск, стр. 579
8. В.М.Нуммерт, М.К.Уудам, этот выпуск, стр. 599
9. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, этот выпуск, стр. 609
10. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, М.М.Карельсон, И.А.Кошпель, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 223 (1973).
11. C.Eaborn, S.H.Parker, J. Chem. Soc., 1957, 955.
12. R.W.Bott, B.F.Dowden, C.Eaborn, J. Chem. Soc., 1965, 4994.
13. И.А.Кошпель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц. способн. соедин., 11, 99 (1974).

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ $pK_a$ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ МЕТОДОМ ПЕРЕКРЫВАНИЯ В СЛУЧАЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ ПО ДЕГИДРАТАЦИОННОЙ СХЕМЕ

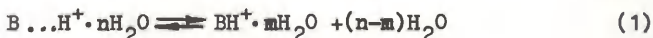
Ю.Л.Халдна

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 25 октября 1974 г.

Показано, что определение  $pK_a$  слабых оснований гамметовским методом перекрывания в случае протонирования исследуемых соединений по дегидратационной схеме приводит к значениям  $pK_a$ , близким к соответствующим термодинамическим величинам.

Функция кислотности Гаммета  $H_0^I$  часто применяется для определения констант основности слабых оснований в водных растворах сильных кислот<sup>1-3</sup>. Однако в работах<sup>4-6</sup> изложена точка зрения, согласно которой в концентрированных растворах сильных кислот  $H_0$  не отражает активность протонов в этих средах, поскольку наблюдаемое образование протонированной формы соответствующих гамметовских индикаторов ( $pK_a < -3$ ) описывается, главным образом, сдвигом вправо следующего равновесия



В связи с этим сделан вывод, что значения  $H_0 < -3$  представляют собой лишь некоторую функцию от активности воды в системе вода – сильная кислота<sup>4,5</sup>. Этим ставится под сомнение физический смысл значений  $pK_a$ , определенных в  $H_0$  – шкале кислотности. Естественно, прежде всего это относится к значениям  $pK_a$  соответствующих гамметовских индикаторов ( $pK_a < -3$ ). Однако, как вычисление  $pK_a$  гамметовских индикаторов по аддитивной схеме<sup>7</sup>, так и их зависимость от энтальпии

протонирования<sup>8,9</sup> говорят в пользу того, что значения  $pK_{a,B}$ , измеренные гамметовским методом перекрывания, близки к соответствующим термодинамическим величинам. Можно показать, что такое приближенное совпадение указанных значений  $pK_a$  вполне закономерно.

Сущность метода перекрывания отражается уравнением:<sup>1</sup>

$$pK_{a,B_N} = pK_{a,B_{N-1}} + \log I_{N-1} - \log I_N + \Delta \quad (2)$$

где  $B_N$  и  $B_{N-1}$  — исследуемый ( $N$ ) и предыдущий ( $N-1$ ) индикаторы в данном ряду;  $I_N$  и  $I_{N-1}$  — индикаторные отношения в рассматриваемом растворе кислоты для оснований  $N$  и  $N-1$  соответственно, и

$$\Delta = \log \frac{f_{B_{N-1}} \cdot f_{HB_N^+}}{f_{B_N} \cdot f_{HB_{N-1}^+}} \quad (3)$$

где через  $f$  обозначены коэффициенты активности соответствующих частиц.

Если молярные коэффициенты погашения частиц  $B \cdot nH_2O$  и  $B \dots H^+ \cdot nH_2O$  практически совпадают, то спектрофотометрически определяется отношение

$$I = \frac{[B \cdot nH_2O] + [B \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[BH^+ \cdot nH_2O]} \quad (4)$$

В разбавленных водных растворах сильных кислот  $[B \cdot nH_2O] \gg [B \dots H^+ \cdot nH_2O]$ . Поэтому в этих средах по уравнению (2) вычисляются практически термодинамические значения  $pK_{a,B_N}$  если только  $\Delta = 0$ .

В водных растворах, содержащих более 30% (по массе)  $H_2SO_4$  или  $HClO_4$ ,  $[B \cdot nH_2O] \ll [B \dots H^+ \cdot nH_2O]$ .<sup>5</sup> Для этих растворов можно записать

$$I = \frac{[B \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[BH^+ \cdot nH_2O]} \quad (5)$$



Величина  $[B \dots H^+ \cdot nH_2O]$  пропорциональна  $[B \cdot nH_2O]^5$

$$[B \dots H^+ \cdot nH_2O] = [B \cdot nH_2O] \frac{h}{K_{\beta, B}} \quad (6)$$

где  $h$  — шкала кислотности, описывающей равновесие между  $B \cdot nH_2O$  и  $B \dots H^+ \cdot nH_2O$  и  $K_{\beta, B}$  — соответствующая константа равновесия.

Подстановка выражения (6) в уравнение (5), приводит для индикаторов  $N$  и  $N-1$  к следующим уравнениям:

$$I_N = \frac{[B_N \cdot nH_2O]}{[HB_N^+ \cdot nH_2O]} \frac{h_N}{K_{\beta, B_N}} \quad (7)$$

$$I_{N-1} = \frac{[B_{N-1} \cdot nH_2O]}{[HB_{N-1}^+ \cdot nH_2O]} \frac{h_{N-1}}{K_{\beta, B_{N-1}}} \quad (8)$$

Подставляя (7) и (8) в уравнение (2), получим

$$\begin{aligned} pK_{a, B_N} &= pK_{a, B_{N-1}} + \log \frac{[B_N \cdot nH_2O]}{[HB_N^+ \cdot nH_2O]} - \\ &- \log \frac{[B_{N-1} \cdot nH_2O]}{[HB_{N-1}^+ \cdot nH_2O]} + \log h_N - \log h_{N-1} + \\ &+ pK_{\beta, B_{N-1}} - pK_{\beta, B_N} + \Delta \end{aligned} \quad (9)$$

Для близких по строению индикаторов можно допустить  $\Delta \approx 0$  (см. (3)) и  $\log h_N - \log h_{N-1} = 0$ . Следовательно, от-

клонение вычисляемой по уравнению (9)  $pK_{a, B_N}$  от соответствующей термодинамической величины определяется разностью

$$pK_{\beta, B_N} - pK_{\beta, B_{N-1}}$$

Константа образования комплекса за счет водородной связи ( $K_{\beta}$ ) обнаруживает лишь слабую зависимость от основности донора электронов<sup>10-11</sup>. В полном соответствии с этим экспериментально установлено<sup>5</sup>, что практически для любой пары слабых оснований ( $B_N$  и  $B_{N-1}$ )

$$\left| pK_{\beta, B_N} - pK_{\beta, B_{N-1}} \right| < 1 \quad (10)$$

Поэтому следует ожидать, что в случае индикаторов из одного ряда вычисляемые по уравнению (9) значения  $pK_{a, B_N}$  с точностью  $\pm 1$  единиц  $pK_a$  совпадут с соответствующими термодинамическими величинами. Необходимо отметить, что измеренные методом перекрывания значения  $pK_a < -3$  гамметовских индикаторов с указанной точностью согласуются с соответствующими  $pK_a$ , вычисленными по аддитивной схеме<sup>7</sup>.

#### Л и т е р а т у р а

1. C.H.Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, N.Y., (1970).
2. M.Liller, *Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid*, Academic Press, London, N.Y., (1971).
3. E.M.Arnett, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, Editors S.G.Cohen, A.Streitwieser, R.W.Taft, Interscience Publishers, A Division of J.Wiley and Sons, N.Y., London, 1, 223 (1963).
4. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, *Реакц.способн.орган.соедин.*, 3, вып.2(8), 169 (1966).
5. Ю.Л.Халдна, *Реакц. способн. орган. соедин.*, 5, вып.2(16), 489 (1968).
6. М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, *Реакц. способн. орган.соедин.*, 10, вып.1(35), 323 (1973).

7. Ю.Л.Хадна, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин.,  
5, вып.4(18), 965 (1968).
8. P.D.Bolton, C.D.Johnson, A.R.Katritzky, S.A.Shapiro,  
J.Am.Chem.Soc., 92, 1567 (1970).
9. E.M.Arnett, J.J.Burke, J.Am.Chem.Soc., 88, 4308 (1966).
10. J.E.Gordon, J.Org.Chem., 26, 738 (1961).
11. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических  
реакций, "Химия", Ленинград, 305 (1967).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ  
АЦИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ  
ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ\*

З.П.Головина, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова

Московский институт тонкой химической технологии  
им.М.В.Ломоносова, М.Пироговская, д. I

Поступило 5 октября 1974 г.

Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами изучена кинетика реакции хлористого бензоила с серией спиртов в присутствии различных третичных аминов. Скорость реакции зависит как от индукционного, так и от пространственного влияния заместителей в спирте и в амине-катализаторе. Это, наряду с положительным значением  $\rho^*$ , подтверждает ранее высказанное предположение о нуклеофильном механизме катализа. Влияние структуры спирта и амина полностью аддитивно. Предложены некоторые возможные объяснения этого явления.

Роль третичных аминов в реакциях хлорангидридов со спиртами показана в ряде работ<sup>2</sup>, однако количественное описание зависимости каталитической активности от структуры алифатических аминов, а также данные о взаимном влиянии структуры реагентов на скорость реакции отсутствуют.

---

\*Сообщение IV из серии "Влияние структуры алифатических спиртов на их реакционную способность". Предыдущее сообщение см.<sup>1</sup>

В связи с этим продолжая ранее начатые исследования<sup>1</sup> мы изучили кинетику реакции хлористого бензоила со спиртами (I-УП) в присутствии различных третичных аминов. В качестве объектов исследования были выбраны соединения с известными индукционными и стерическими характеристиками, изменявшимися в достаточно широких пределах.

#### Методика эксперимента

Исследуемые спирты (I-УП), хлористый бензоил и растворители (тетрахлорэтилен, толуол, ацетон, ацетонитрил) очищали, как указано ранее<sup>1</sup>. 1-Фенил-3-диалкиламинопропины-1 (УШ, X) получали по реакции Манниха из фенилацетилена, параформа и соответствующего вторичного амина<sup>3</sup>,  $\omega$ -фенилалкилдиметиламины (XII, XIV) — из соответствующего бромиды и диметиламина<sup>4</sup>, N-метилпиперидин — по методике<sup>5</sup>. Все полученные соединения имели константы, хорошо совпадающие с литературными. Чистоту спиртов и аминов контролировали методом ГХХ (хроматограф ХЛ-69 с катарометром, колонка 1.5 м x 4 мм с 10% ПЭГ — 600 на целите — 545, газ-носитель — гелий).

Методика кинетических измерений подробно описана в предыдущем сообщении<sup>1</sup>. Контроль за ходом реакции осуществляли потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. Достоверность полученных результатов подтверждалась тем, что оба метода давали сходящиеся значения констант. Точность приводимых констант охарактеризована доверительным интервалом, вычисленным согласно методам математической статистики<sup>6,7</sup>. Коэффициенты полилинейных уравнений рассчитывали по методу наименьших квадратов.

Поскольку образующиеся в ходе реакции хлоргидраты третичных аминов плохо растворимы в тетрахлорэтилене, реакционная смесь была гетерогенна. Для проверки независимости наблюдаемой кинетики процесса от этой гетерогенности были проведены сравнительные опыты с интенсивным перемешиванием и без перемешивания реакционной смеси. Совпа-

Таблица I

Влияние перемешивания на скорость реакции ацилирования ( $C_0^{\text{Ха}} = C_0^{\text{П}} = 0.05-0.1 \text{ моль/л}$ ,  $C_0^{\text{ам}} = 0.1 - 0.25 \text{ моль/л}$ )

ВОН	Амин	$k \cdot 10^2 \text{ л}^2/\text{моль}^2\text{сек}$	
		Перемешивание	Без перемешивания
$\text{CH}_3\text{OH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$5.6 \pm 0.5$	$5.7 \pm 0.4$
$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	$3.0 \pm 0.2$	$3.1 \pm 0.2$
$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_3$	$19 \pm 2$	$20 \pm 3$

дение полученных при этом констант скорости (таблица I) свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений в условиях эксперимента.

#### Обсуждение результатов

Результаты кинетических измерений, представленные в таблице 2, довольно полно позволяют охарактеризовать изученную систему и сделать вывод, что скорость реакции определяется как индукционным, так и пространственным влиянием заместителей в молекулах спиртов и аминов-катализаторов. Расчет по двухпараметровому уравнению Тафта (I) для спиртов (I-III, V-VII) приводит к вполне удовлетворительным корреляциям (таблица 3).

$$\lg k = \lg k_1 + \rho^* \sigma^*(R) + \delta_1 E_s(RCH_2) \quad (I)$$

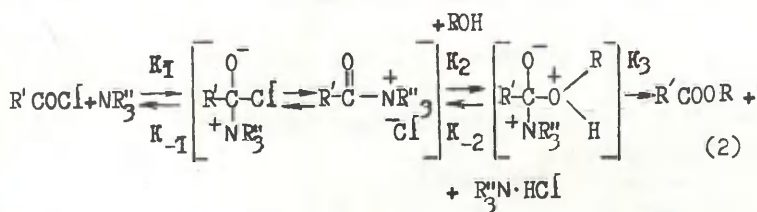
Положительное значение  $\rho^*$  и большая чувствительность к стерическому влиянию подтверждает ранее высказанное предположение<sup>1</sup> о нуклеофильном механизме катализа третичными аминами (2).

В пользу нуклеофильного катализа свидетельствуют также полученные данные о влиянии структуры третичных аминов



Ацилирование спиртов в присутствии третичных  
( $\kappa \cdot 10^2$ )

Спирты ROH					
№№	R	$\sigma^*$	$-E_S$ для RCH <sub>2</sub>	УШ	IX
				$C_6H_5C \equiv CCH_2NEt_2$	$Bu_3N$
				$\Sigma \sigma^*$ 0.46	-0.39
				$-E_N$ 3.4	4.5
I	$C_6H_5CH_2CH_2$	0.08	0.45	$0.065 \pm 0.005$	$0.45 \pm 0.02$
II	$CH_3OCH_2CH_2$	0.190	0.42	$0.065 \pm 0.005$	-
III	$C_6H_5CH_2$	0.215	0.38	$0.13 \pm 0.01$	$1.5 \pm 0.2$
IV	$Cl_3CCH_2$	0.960	?	$0.22 \pm 0.03$	-
V	$ClCH_2CH_2$	0.385	0.48	$0.22 \pm 0.03$	-
VI	$CH_3$	0.205	0.07	$0.33 \pm 0.05$	$2.6 \pm 0.2$
УП	$CH \equiv CCH_2$	0.600	0.64	$0.39 \pm 0.02$	$3.0 \pm 0.2$



на скорость реакции. Расчет этих данных для соединений (УШ-ХІУ) проводился по модифицированному уравнению Тафта(3), в котором в качестве меры стерической доступности аминов  $R_1R_2R_3N$  использованы константы  $E_N$ , равные величинам  $E_S$  для изостерных групп  $R_1R_2R_3C$ .

Таблица 2

аминов в тетрахлорэтилене при 25°  
л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> сек)

Амины				
X $C_6H_5C \equiv CH_2NMe_2$	XI $Et_3N$	XII $C_6H_5CH_2NMe_2$	XIII $C_5H_{10}NMe$	XIV $C_6H_5CH_2CH_2NMe_2$
0.66	-0.3	0.215	-0.14	0.08
1.8	3.8	2.23	3.0	2.3
1.4 $\pm$ 0.2	1.2 $\pm$ 0.1	2.6 $\pm$ 0.2	3.7 $\pm$ 0.2	4.0 $\pm$ 0.3
-	1.3 $\pm$ 0.1	-	-	4.4 $\pm$ 0.2
2.3 $\pm$ 0.2	2.4 $\pm$ 0.2	5.0 $\pm$ 0.3	6.6 $\pm$ 0.3	8.1 $\pm$ 0.3
-	4.2 $\pm$ 0.6	-	-	14 $\pm$ 1
-	4.2 $\pm$ 0.5	-	-	14 $\pm$ 1
5.8 $\pm$ 0.5	5.9 $\pm$ 0.3	13.6 $\pm$ 0.5	19 $\pm$ 1	22 $\pm$ 1
5.5 $\pm$ 0.6	7.1 $\pm$ 0.2	12 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2	22 $\pm$ 1

$$\lg k = \lg_2 \sigma^+ + \rho_2^+ \sigma_2^+ + \delta_2 E_N \quad (3)$$

Пригодность этого уравнения была недавно доказана на примере реакции гидролиза хлористого бензоила в присутствии третичных аминов. Результаты расчета, приведенные в таблице 4, показывают важную роль пространственного строения аминов в их реакционной способности, что может рассматриваться как аргумент в пользу нуклеофильного катализа.

Обращает на себя внимание тот факт, что величины  $\rho_1^*$

Таблица 3

Влияние структуры амина на параметры корреляции по уравнению (1)

Амин	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	$r$	$s$
$C_6H_5C\equiv CCH_2NEt_2$	$-2.85 \pm 0.13$	$2.17 \pm 0.35$	$1.37 \pm 0.34$	$0.962$	$0.12$
$Et_3N$	$-1.59 \pm 0.12$	$2.12 \pm 0.32$	$1.30 \pm 0.32$	$0.966$	$0.11$
$C_6H_5CH_2CH_2NMe_2$	$-1.01 \pm 0.11$	$2.09 \pm 0.30$	$1.41 \pm 0.30$	$0.971$	$0.10$

Таблица 4

Влияние структуры спирта на параметры корреляции по уравнению (3)

Спирт	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	$r$	$s$
$C_6H_5CH_2CH_2OH$	$1.04 \pm 0.24$	$-2.04 \pm 0.18$	$0.94 \pm 0.07$	$0.989$	$0.12$
$C_6H_5CH_2OH$	$1.13 \pm 0.28$	$-2.07 \pm 0.21$	$0.89 \pm 0.09$	$0.983$	$0.14$
$CH_3OH$	$1.70 \pm 0.19$	$-2.09 \pm 0.15$	$0.92 \pm 0.06$	$0.992$	$0.09$
$CH\equiv CCH_2OH$	$1.55 \pm 0.18$	$-2.06 \pm 0.14$	$0.87 \pm 0.06$	$0.992$	$0.09$

и  $\delta_1$ , характеризующие влияние структуры спирта\* на скорость реакции не зависят от используемого амина (таблица 3), а ве-

\*Как и в<sup>1</sup>, пространственное влияние спиртов ROH охарактеризовано величинами  $E_s$  для групп  $RCN_2$ , приблизительно изостерных остаткам RO. Данные для трихлорэтилового спирта (IV) не включены в расчет из-за отсутствия значения  $E_s$  для  $CCl_3CH_2CH_2$  - группы.

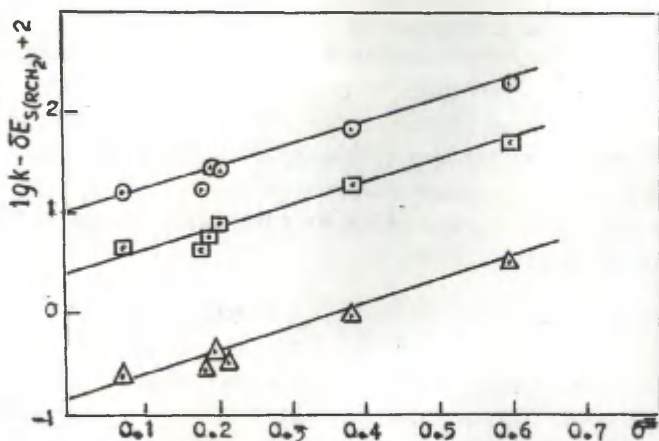


Рис.1 Зависимость скорости каталитической этерификации спиртов от их структуры:  $\Delta$ - $C_6H_5C\equiv CH_2NEt_2$ ,  $\square$ - $Et_3N$ ,  $\circ$ - $C_6H_5CH_2CH_2NMe_2$

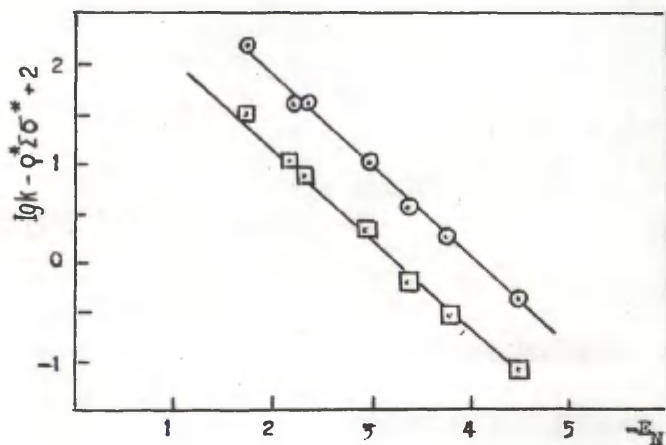


Рис.2 Зависимость скорости каталитической этерификации спиртов от структуры амина-катализатора :  $\square$ - $C_6H_5CH_2CH_2OH$ ,  $\circ$ - $CH_3OH$

личины  $\varphi_2^*$  и  $\delta_2$ , характеризующие влияние структуры амина на скорость реакции, не зависят от ацилируемого спирта (таблица 4). Это свидетельствует об аддитивности влияния структуры двух компонентов реакции — спирта и амина — на её скорость. Другими словами, это означает, что общее корреляционное уравнение, описывающее совместное влияние структуры спирта и амина имеет вид (4) и не содержит перекрестных членов.

$$\lg k = 1.22 + 2.13\varphi_{(R)}^* + 1.36E_{S(RCH_2)} - 2.07\Sigma\delta_{(R'')}^* + 0.91E_N \quad (4)$$

С другой стороны, в соответствии с принципом полилинейности (ППЛ)<sup>10</sup> нужно было ожидать наличия в уравнении ряда перекрестных членов, описывающих взаимное возмущение различных влияющих факторов. Формально, в рамках ППЛ, это противоречие может быть разрешено предположением о наличии ещё хотя бы одного влияющего фактора, например растворителя\*. Тогда, если для простоты пренебречь членами, описывающими возможное взаимное возмущение между индукционным и пространственным эффектами, уравнение должно иметь общий вид (5),

$$\begin{aligned} \lg k = & \lg k_0 + \varphi_1^*\delta_{(R)}^* + \delta_1^*E_{S(RCH_2)} + \varphi_2^*\Sigma\delta_{(R'')}^* + \delta_2^*E_N + sS + \\ & + a_1\varphi_1\varphi_2^*\delta_{(R)}^*\Sigma\delta_{(R'')}^* + a_2\delta_1^*\delta_2^*E_{S(RCH_2)}E_N + a_3s\varphi_1\delta_{(R)}^*S + \\ & + a_4s\varphi_2^*\Sigma\delta_{(R'')}^*S + a_5s\delta_1^*E_{S(RCH_2)}S + a_6s\delta_2^*E_NS + a_7s\varphi_1\varphi_2^*\delta_{(R)}^*\Sigma\delta_{(R'')}^*S + \\ & + a_8s\delta_1^*\delta_2^*E_{S(RCH_2)}E_NS \end{aligned} \quad (5)$$

где  $S$  — некоторая характеристика (или сумма характеристик) растворителя, а  $s$  — чувствительность реакции к её изменению. Поскольку в экспериментальных условиях  $S = \text{const.}$ ,

---

\*Математически те же результаты получаются, если влияющим фактором является температура, структура хлорангидрида и др.

то уравнение (5) может быть записано в виде (6)

$$\begin{aligned} \lg k = & (\lg k_0 + sS) + (1 + a_3' sS) \rho_1^* \sigma_{(R)}^* + (1 + a_4' sS) \rho_2^* \Sigma \sigma_{(R'')}^* + \\ & + (1 + a_5' sS) \delta_1^* E_{S(RCH_2)} + (1 + a_6' sS) \delta_2^* E_N + (a_1' + a_7' sS) \rho_1^* \rho_2^* \sigma_{(R)}^* \Sigma \sigma_{(R'')}^* + \\ & + (a_2' + a_8' sS) \delta_1^* \delta_2^* E_{S(RCH_2)} E_N \end{aligned} \quad (6)$$

В этом случае условием отсутствия перекрестных членов будет соблюдение уравнения (7)

$$\begin{aligned} a_1' + a_7' sS &= 0 \\ a_2' + a_8' sS &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

или

$$S = - \frac{a_1'}{a_7' s} = - \frac{a_2'}{a_8' s} \quad (8)$$

Возможно, что случайно именно при ацилировании хлористым бензоилом в тетрачлорэтилене при 25° это условие соблюдается и поэтому выполняется уравнение (4).

Что касается физического смысла этого явления, то в терминах теории абсолютных скоростей реакций оно, по-видимому, свидетельствует о сохранении постоянной полярности и стерической характеристики переходного состояния. Оба эти факта могут быть более или менее спекулятивно объяснены также с учетом участия растворителя в переходном состоянии. Так, увеличение реакционной способности исходных соединений должно в соответствии с постулатом Хэммонда приводить к более реагентоподобному, а в данном случае — к относительно менее полярному переходному состоянию. Однако это может уменьшать степень его сольватации и соответственно степень делокализации заряда в сольватационной среде, следствием чего должно являться относительное увеличение полярности переходного состояния. Если эти два эффекта более или менее полно компенсируют друг друга, полярность переходного состояния и соответственно величины  $\rho^*$  и  $\sigma_{\pm}^*$  не будут зависеть от



реакционной способности реагентов, что и наблюдается. Аналогично можно себе представить компенсацию увеличения стерической требовательности реагентов за счет уменьшения степени сольватации. Стерическая характеристика переходного состояния при этом будет оставаться приблизительно постоянной.

#### Литература.

1. З.П.Головина, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, *ЖОрХ*, 1974 (в печати)
2. W.F.Truce, P.S.Bailey, *J.Org.Chem.*, 34, 1341 (1969)  
O.Rogne, *J.Chem.Soc.*, 1971B, 1334
3. Л.Б.Фишер, *Усп.химии*, 27, 589 (1958)
4. J.Braun, *Chem.Ber.*, 43, 3211, 4214 (1910)
5. Б.В.Унковский, Ю.Ф.Малина, И.П.Бойко, Т.Д.Соколова, М.Г.Зайцева, *ЖОрХ*, 3, 757 (1967)
6. К.Доерфель. *Статистика в аналитической химии*, изд. "Мир", 1969; Е.И.Пустыльник. *Статистические методы анализа и обработки наблюдений*, изд. "Наука", 1968
7. Л.Г.Бабаева, С.В.Богатков, Р.И.Кругликова, Б.В.Унковский. *Реакц. способн. орган. соедин.*, II, № 2 (1974)
8. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко. *Реакц. способн. орган. соедин.*, 6, 678 (1969)
9. С.В.Богатков, В.Г.Заславский, Л.М.Литвиненко, *ДАН*, 210, 97 (1973)
10. В.А.Пальм, Б.И.Истомин. *Реакц. способн. орган. соедин.*, 6, 427 (1969),

# ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЕРА

## XIV. Равновесие Шленка.

А.Туулметс

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст. ССР

Поступило 12 ноября 1974 г.

Показано, что положение равновесия Шленка определяется сольватацией частиц, участвующих в равновесии. Указан принципиальный путь расчета констант равновесия Шленка.

В настоящее время уже нет сомнения в том, что при взаимодействии реактива Гриньяра с различными субстратами, по меньшей мере с кетонами и нитрилами<sup>1-3</sup>, участвуют все частицы, входящие в систему, состояние которой определяется равновесием Шленка



Поскольку реакционные способности частиц  $\text{R}_2\text{Mg}$  и  $\text{RMgX}$  различны, реакционная способность системы в целом чувствительно определяется положением равновесия Шленка.

Влияние природы атома галогена на реакционную способность реактива Гриньяра реализуется, повидимому, в основном через влияние на положение равновесия Шленка.

Такой вывод подтверждается сравнением данных о реакционной способности алкилмагниихгалогенидов и о положениях равновесия Шленка в диэтиловом эфире и тетрагидрофуране. Срав-

нительные данные для реакционной способности имеются в работе Холма<sup>4</sup>. В диэтиловом эфире<sup>5</sup> константа равновесия Шленка сильно зависит от галогена так же как и реакционная способность реактива Гриньяра. В тетрагидрофуране же соотношение концентраций частиц  $RMgX$  и  $R_2Mg$  колеблется в изученных случаях<sup>6-8</sup> от I до 3 и очень мало зависит от галогена. Соответственно, в реакциях н-бутилмагнийгалогенидов с ацетоном, метилацетатом и азобензолом в тетрагидрофуране<sup>4</sup> скорость реакции хлорида только на 5-40% выше скорости реакции бромиды.

Константа равновесия Шленка,

$$K_s = \frac{[RMgX]^2}{[R_2Mg][MgX_2]},$$

заметно зависит от растворителя, как видно из данных в таблице I. Смит и Бекер<sup>6</sup> предполагают, что положение равнове-

Таблица I

Влияние растворителя на константу равновесия Шленка в растворах  $RMgBr$ .

Растворитель	$R=C_2H_5-$ $t=25^\circ C$	$R=C_6H_5-$ $t=25^\circ C$	$R=2-CF_3-C_6H_4-$ $t=-50^\circ C$
тетрагидрофуран	5,1 <sup>a</sup>	3,8 <sup>a</sup>	10,5 <sup>б</sup>
2-метилтетрагидрофуран	...	2,3 <sup>б</sup>	31 <sup>б</sup>
диметоксиэтан	...	6,1 <sup>в</sup>	...
диэтиловый эфир	484 <sup>a</sup>	62 <sup>a</sup>	324 <sup>б</sup>
диэтиловый эфир диэтиленгликоля	...	> 1500 <sup>б</sup>	...

<sup>a</sup> данные Смита и Бекера<sup>5,6</sup>;

<sup>б</sup> данные Иванса и Фазакерли<sup>8</sup>;

<sup>в</sup> данные Псарраса и Десси<sup>9</sup>.

сия Шленка в разных растворителях определяется различиями в сольватации частиц, участвующих в равновесии. Если это так, то константа равновесия Шленка должна определяться основностью растворителя и кислотностью частиц, участвующих в равновесии.

В предыдущем сообщении<sup>10</sup> нами было предложено выражение для эффективной основности в виде

$$B^* = \varphi_0 + \varphi_1 B + \varphi_2 B E_S^{O'}, \quad (1)$$

где  $B$  — мера электронодонорных свойств основания, а  $E_S^{O'}$  — изостерическая постоянная последнего. Соотношение

$$\varphi_1 / \varphi_2 = \varphi^*$$

представляет величину, характерную для субстрата, определяющую шкалу эффективной основности растворителей по отношению к данному субстрату. Величина  $\varphi^*$  названа показателем эффективной кислотности.

Симметрично определению эффективной основности (I) можно написать выражение для эффективной кислотности:

$$A^* = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 A E_S^{O'},$$

где  $A$  — мера электроноакцепторных свойств кислоты, а константы  $\beta$  — характеристики основания сравнения. Построение шкалы  $A$  сопряжено с рядом трудностей, из которых в первую очередь заслуживает упоминания полиосновность многих кислот Льюиса, в том числе и соединений магния.

В случае последних наибольший практический интерес представляет сравнение кислотности частиц, участвующих в равновесии Шленка. Так как в пределах таких систем стерические требования кислот изменяются относительно мало, в некотором приближении можно принять, что

$$A \sim \varphi^*$$

и, поскольку показатель эффективной кислотности учитывает также стерические эффекты<sup>10</sup>,

$$A^* \approx \beta_0 + \beta_1 \varphi^* \quad (2)$$

Можно предполагать, что в случае растворителей с умеренными стерическими эффектами соотношение (2) соблюдается.

Если положение равновесия Шленка определяется, главным образом, сольватацией частиц, участвующих в равновесии, проблема сводится к различиям в эффективных кислотностях частиц.

Выразив константу равновесия Шленка через константы равновесий сольватации частиц, имеем

$$\lg K_s = 2 \lg K_{RMgX} - \lg K_{R_2Mg} - \lg K_{MgX_2} \quad (3)$$

Ранее было найдено<sup>10</sup>, что константы равновесий пересольватации хорошо коррелируются по уравнению

$$\lg K = A_0 + bV^*.$$

По аналогии примем, что

$$\lg K = C_0 + cA^* \quad (4)$$

Тогда из соотношений (2) - (4) следует, что

$$\lg K_s = \gamma (2 \varphi_{RMgX}^* - \varphi_{R_2Mg}^* - \varphi_{MgX_2}^*) \quad (5)$$

где  $\gamma$  - постоянная, характеризующая растворитель.

К сожалению, данных, необходимых для проверки соблюдения соотношения (5), пока еще мало. Недавно нами<sup>10</sup> из экспериментальных данных были рассчитаны некоторые значения показателей эффективной кислотности,  $\varphi^*$  (табл.2). В этой же работе приведено корреляционное соотношение

$$\varphi^* = 10,1 + 2,4 E_s^{O'} + 0,6 \sum \sigma^* \quad (6)$$

где  $E_s^{O'}$  - изостерическая постоянная магнийорганического соединения и  $\sum \sigma^*$  - сумма индукционных констант заместителей у атома магния. Пользуясь соотношением (6), можно попытаться оценить показатели эффективной кислотности для бромистого магния и фенилмагнийбромида. Принимая бромистый магний изостерным с группой  $-CHBr_2$  можно принять для него значение<sup>11</sup>  $E_s^{O'} = -2,5$ . Аналогично можно оценить для фенилмагнийбромида  $E_s^{O'} = -2,2$  и найти для бромистого магния  $\varphi^* = 7,4 \pm 0,6$  и для фенилмагнийбромида  $\varphi^* = 6,9$ . Последнее значение хорошо согласуется с оценкой на основании

экспериментальных данных<sup>10</sup>  $\varphi^* \leq 7$ .

Используя значения  $\varphi^*$  из таблицы 2 и соответствующие константы равновесия Шленка из таблицы 1, из соотношения (5) можно вычислить для диэтилового эфира следующие значения  $\gamma$ : из данных для этилмагнийбромида  $\gamma = 3,0$  и из данных для фенилмагнийбромида  $\gamma = 3,6$ . Аналогичным путем для тетрагидрофурана получаются значения, равные 0,8 и 1,2 соответственно.

Таблица 2

Показатели эффективной кислотности некоторых соединений магния

Соединение	$\varphi^*$
MgBr <sub>2</sub>	7,4
PhMgBr	6,9
EtMgBr	6,4
Ph <sub>2</sub> Mg	5,9
Et <sub>2</sub> Mg	4,5

Учитывая допущения, сделанные при выводе соотношения (5) и неточности, допущенные при оценке величин  $\varphi^*$ , можно считать, что значения  $\gamma$ , определенные из разных систем, вполне удовлетворительно совпадают. Следовательно, константа равновесия Шленка действительно определяется сольватацией частиц, участвующих в равновесии. Также следует, что значения констант равновесия Шленка могут быть, в принципе, рассчитаны исходя из показателей эффективной кислотности частиц и значений некоторой эмпирической постоянной для каждого из растворителей.



## Л и т е р а т у р а .

1. E.C.Ashby, J.Laemmle, H.M.Neumann, J.Am.Chem.Soc., 94, 5421 (1972).
2. E.C.Ashby, L.C.Chao, H.M.Neumann, J.Am.Chem.Soc., 95, 5186 (1973).
3. Ю.Коппель, Я.Лойт, М.Луук, А.Туулметс, Реакц.способн. орг.соед., 8, № 4(30), II55 (1971).
4. T.Holm, Tetrahedron Letters, 1966, 3329.
5. M.B.Smith, W.E.Becker, Tetrahedron, 22, 3027 (1966).
6. M.B.Smith, W.E.Becker, Tetrahedron, 23, 4215 (1967).
7. G.E.Parris, E.C.Ashby, J.Am.Chem.Soc., 93, 1206 (1971).
8. D.F.Evans, V.Fazakerley, J.Chem.Soc., 1971A, 184.
9. T.Psarras, R.E.Dessy, J.Am.Chem.Soc., 88, 5132 (1966).
10. А.Туулметс, Реакц.способн.орг.соед., II, №I(39),79 (1974).
11. Справочник химика, т.III, 2-е изд., Химия, М.-Л., 1964.

## ИНДОЛИЛ-3-ФЕНИЛМЕТИЛКАТИОНЫ

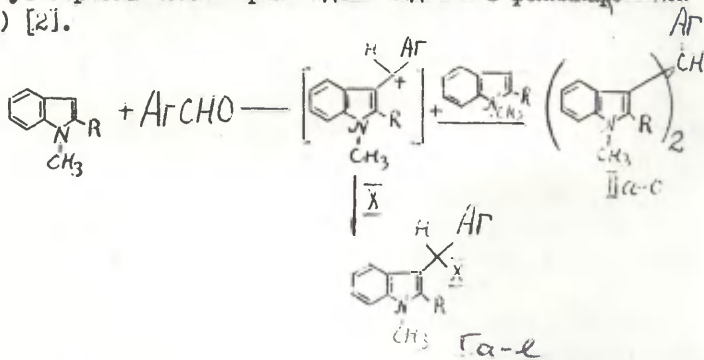
Н.А.Коган

Ленинградский химико-фармацевтический институт,  
Ленинград, П-22, ул.проф.Попова, д.14

Поступило 13 ноября 1974 г.

Методом электроннй спектроскопии в УФ и видимой области, а также криоскопией показано, что 1-метил-2-карбокси-3-( $\alpha$ -X-бензил)-индолы и ди(1-метил-2-карбокси-индолил-3)фенилметаны в растворах  $H_2SO_4$  образуют (1-метил-2-карбоксииндолил-3-)фенилметилкатионы. С использованием функции кислотности для дифенилкарбинолов определены значения  $pK_R^+$  изученных индолил-3-фенилметилкатионов.

Известно, что кислотнокатализируемая реакция индолов с ароматическими альдегидами приводит к образованию дииндолил-фенилметанов (II) [1]. Недавно нами было показано, что в кислой среде при определенных условиях с высокими выходами могут образовываться производные индолил-3-фенилкарбинола (I) [2].



Для доказательства возникновения индолил-3-фенилметил-катиона как промежуточной частицы в данной реакции исследовали поведение соединений I и II (где X – OH, OCH<sub>3</sub>, Cl; R – COOH) в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Характерным для изучаемых соединений являлось образование окрашенных растворов, начиная с некоторой концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и дальнейшее усиление окраски с увеличением концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до некоторого предела (рис.1). Наклонный участок соответствует частичному, а горизонтальный – полному превращению исходного соединения в карбокатион.

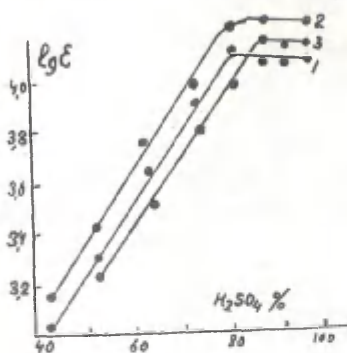


Рис.1.

Зависимость  $\lg \epsilon = f(H_2SO_4\%)$   
для 1 – Ia; 2 – Ib; 3 – Ic.

Для всех соединений соблюдается закон Ламберта-Бера, что свидетельствует о независимости отношения  $A = \text{концентрация карбокатиона/неионизованная форма}$  от концентрации исходного карбинола.

Следует отметить, что нами, как и Дено с сотр. [3] не было обнаружено различия в поведении карбинолов (X–OH) и хлоридов (X–Cl), поэтому в работе использовались, главным образом, хлориды, как более устойчивые при хранении. Изменение УФС с рос –

том концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис.2) выражалось в возрастании поглощения как в видимой, так и в области 300 нм, однако, начиная с концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70,5%, где исходное соединение (Ia) находилось полностью в виде катиона, вид спектра в области 440 –

– 460 нм не изменялся. На рис.3 представлена зависимость  $\lg Q = f(H_2SO_4)$ , характерная для поведения слабых оснований в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [4]. Как видно из рис.3, практически измеряемые равновесные концентрации даже у самого сильного из изучаемых оснований, образуются, начиная с 52% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Оценка величины  $pK_{R+}$ , характеризующей равновесие между ионизованной и неионизованной формой таких слабых оснований, может быть проведена только путем подбора ряда "перекрывающихся" индикаторов – соединений того же класса, но ионизованных уже в очень разбавленных раство –

рах  $H_2SO_4$ . Полный ряд таких производных исследуемые соединения не образовывали, поэтому величину их  $pK_R^+$  определяли из соотношения:

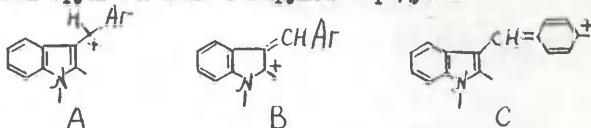
$$pK_R^+ = C_0 + \lg Q \quad (1), \text{ где}$$

$C_0$  — функция кислотности растворов  $H_2SO_4$ , вычисленная из равновесия дифенилкарбинолов или дифенилметилхлоридов [5] — соединений наиболее близких по строению реакционного центра индолилдифенилметилхлоридам Ia-e. Удовлетворительная корреляционная зависимость ( $r = 0,95$ )  $pK_R^+$  от  $\sigma$ -констант заместителей фенильного радикала выражается уравнением  $pK_R^+ = -5,18\sigma - 10,5$ , которое незначительно отличается от зависимости, полученной [5] для дифенилметанов:

$$pK_R^+ = -5,63\sigma - 13,2.$$

Из этих уравнений видно, что I-метил-2-карбоксииндолил-3-радикал в сравнении с фенильным повышает устойчивость карбокатиона на 2,7 единиц  $pK$ . Ис-

пользование констант  $\sigma^+$  несколько улучшает корреляцию ( $r = 0,97$ ), что указывает на некоторый вклад структуры с положительным зарядом в фенильном кольце (4). Однако, в реакции обмена группы X были обнаружены продукты



соответствующие структурам катиона A и B, но не C. Так, в I-метил-2-карбокси-3-( $\alpha$ -хлорбензил)индоле хлор мог быть за-

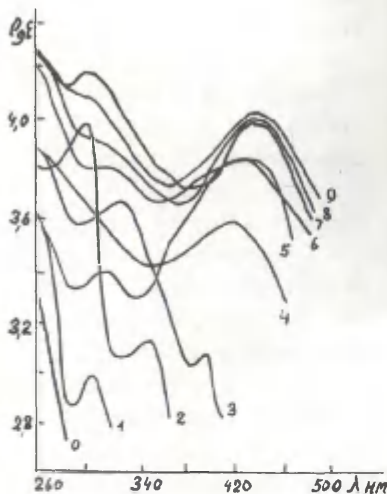


Рис. 2.

УФС соединения Ia в  $H_2SO_4$  концентрации (%): 0 — 0; 1 — 18; 2 — 30; 3 — 42; 4 — 53; 5 — 62; 6 — 70; 7 — 78; 8 — 84; 9 — 90;

мещен на окси, алкокси, ацетокси и тиоалкильную группы [2].  
При действии цианистого калия происходит декарбоксилирование

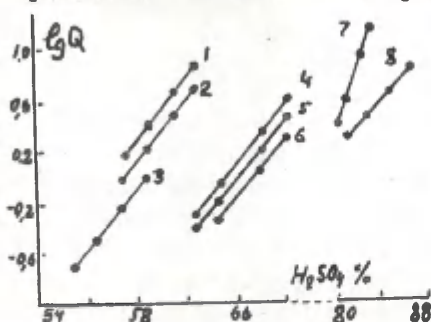


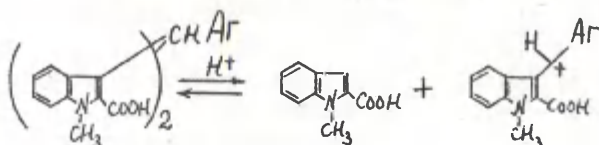
Рис. 3.

Зависимость  $lgQ = f(\%H_2SO_4)$   
для 1 - IIв; 2 - Ia; 3 - IIе;  
4 - Iе; 5 - IIа; 6 - Iв;  
7 - Iв; 8 - Id.

с образованием 1-метил-2-циано-3-бензилиндолола, что подтверждает существование катиона структуры В.

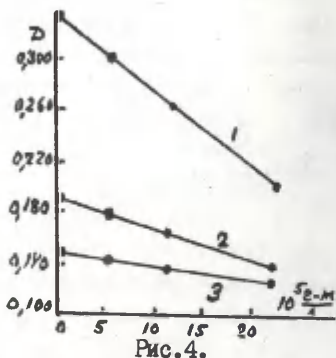
Интересной оказалась способность ди(индолил-3)-фенилметанов (II) также образовывать окрашенные растворы в серной кислоте, при этом УФ-спектр их совпадал с УФ-спектром соответствующих производных индолилфенилкарбинолов (I). Единственным окрашенным продуктом общим для обеих структур мог быть только

индолил-3-фенилметилкатион, образующийся в реакции (в):



I-Метилиндола-2-карбоновая кислота, как показал опыт, в изучаемых условиях не протонируется, а ее растворы бесцветны. Криоскопией в 100% серной кислоте (т.пл. 11,3°) нами были получены следующие значения коэффициента Вант-Гоффа: I-метил-индола-2-карбоновая кислота,  $i = 1,0$ ; ди(I-метил-2-карбоксииндолил-3)фенилметан,  $i = 2,8$  ( $i$  расч. = 3,0).

Дополнительным доказательством существования равновесия (в) явились опыты, где к раствору дииндолилфенилметана (II) в  $H_2SO_4$  добавляли как KCl, так и продукт реакции - I-метил-индола-2-карбоновую кислоту (рис.4). В обоих случаях наблюдали ослабление окраски, причем эффективность I-метилиндола-2-карбоновой кислоты была в  $10^3$  раз выше, чем KCl. На рис.4



представлена зависимость оптической плотности раствора от количества добавленной I-метил-индол-2-карбоновой кислоты при различных концентрациях  $H_2SO_4$ . Из рис.4 следует, что в равновесии (в) участвует как индолилфенилметилкатион, так и I-метилиндол-2-карбоновая кислота.

Влияние концентрации I-метил-индол-2- $COOH$  на оптическую плотность раствора соединения Ia в  $H_2SO_4$  концентрации (%): 1 - 66; 2 - 64; 3 - 62.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### 1. Определение $pK_R$ (I-метил-2-карбоксииндолил-3-)-фенилметилкатиона.

Навеску 0,010 г ( $3 \cdot 10^{-5}$  мол) карбинола Ib растворяли в 10 мл этанола, отбирали 0,10 мл полученного раствора и добавляли в пробирки, содержащие серную кислоту в концентрации от 18 до 96%. В кювете сравнения находились все компоненты, кроме соединения Ia. Далее, на приборе СФ-16 снимался спектр раствора в видимой и УФ-области. Полученные результаты представлены на рис.1. Для расчета  $pK_R$  снимали спектр полученного раствора в более узкой области концентраций  $H_2SO_4$  - от 62,3 до 70,5 через 1,5%, в каждом случае подбирали концентрации таким образом, чтобы при этом содержание ионизованной формы изменялось от 25% до 75%. Величины  $pK_R$  рассчитывались по уравнению (1), где  $C_0$  - функция кислотности, взятая из работы [3], а  $lg Q = \frac{D_i}{D_{max} - D_i}$ , где  $D_i$  - оптическая плотность при измеряемой концентрации  $H_2SO_4$  при  $\lambda = 458$  нм;

$D_{max}$  - оптическая плотность в 90-96%  $H_2SO_4$ , когда весь карбинол находится в форме карбокатиона. Средняя относительная ошибка составляла 5% или 0,5 единиц  $pK_R$  (см. таблицу). Тангенсы углов наклона индикаторного отношения как функции



Таблица I.

Основность  $I-CH_3-2-COOH-3-(\alpha\text{-х-бензил})$ индолов (Ia-e)  
и ди( $I-CH_3-2-COOH$ -индолил-3)-фенилметанов (IIa-c).

№	Соединение	$pK_{R^+}$	$\frac{d \lg Q}{d H_2SO_4}$	$r$	$s$	$\lambda$ нм	$\xi$
Ia	$I\text{-метил-2-COOH-3-(}\alpha\text{-окси-о-хлорбензил)индол}$	$-8,1 \pm 0,4$	1,2	0,99	0,09	460	$1,0 \cdot 10^4$
Ib	$I\text{-CH}_3\text{-2-COOH-3(}\alpha\text{-оксибензил)индол}$	$-10,7 \pm 0,4$	1,2	0,98	0,09	460	$1,8 \cdot 10^4$
Io	$I\text{-CH}_3\text{-2-COOH-3-(}\alpha\text{-хлор-p-NO}_2\text{-бензил)-индол}$	$-13,0 \pm 0,8$	2,4	0,95	0,10	440	$1,14 \cdot 10^4$
Io	$I\text{-CH}_3\text{-2-COOH-3-(}\alpha\text{-хлор-m-NO}_2\text{-бензил)индол}$	$-13,9 \pm 0,4$	1,6	0,96	0,11	420	$11,4 \cdot 10^4$
Ie	$I\text{-CH}_3\text{-2-COOH-3-(}\alpha\text{-хлор-p-хлорбензил)-индол}$	$-10,6 \pm 0,4$	1,2	0,98	0,09	460	$3,5 \cdot 10^4$
IIa	ди( $I\text{-метил-2-COOH-индолил-3-})$ фенилметан	$-10,5 \pm 0,5$	1,2	0,96	0,09	458	$2,0 \cdot 10^4$
IIb	ди( $I\text{-метил-2-COOH-индолил-3-})$ -о-хлорфенилметан	$-8,1 \pm 0,5$	1,2	0,96	0,08	460	$1,06 \cdot 10^4$
IIc	ди( $I\text{-метил-2-COOH-индолил-3-})$ -p-метоксифенилметан	$-8,2 \pm 0,3$	1,2	0,97	0,10	535	$3,1 \cdot 10^4$

концентрации серной кислоты ( $d \lg Q / d H_2SO_4$ ) удовлетворительно постоянны, за исключением соединения, содержащего в пара-положении фенильного кольца нитрогруппу. Удовлетворительная линейность функции  $\lg Q = f(H_2SO_4\%)$  следует из высокого значения коэффициента корреляции ( $r$ ) и среднего стандартного отклонения экспериментальных точек от линии регрессии ( $s$ ). В

двух последних столбцах таблицы представлена длина волны ( $\lambda$ ), при которой проводилось измерение, и молярная экстинкция ( $\epsilon$ ).

## 2. Криоскопические измерения.

Была использована обычная техника [6]. За точку замерзания принималась наивысшая температура, которую достигала смесь в момент кристаллизации. Определение температуры замерзания плавлением смеси было затруднительно, так как раствор был сильно окрашен.

## Л и т е р а т у р а

1. Indoles. Ed. by W.Y.Houlihan, N.Y., 1972, p.106.
2. Н.А.Роган, М.И.Власова, ХГУ, № 7, 1974, 1003.
3. N.C.Deno, J.J.Jaruselsky. A.Chriesheim, J.A.C.S., 77, 3044 (1955).
4. Л.Гаммет. Основы физической органической химии, "мир", 1972, 346.
5. N.C.Deno, A.Shriesheim, J.A.C.S., 77, 3051 (1955).
6. Практические работы по физической химии под ред.К.П.Мищенко, Ленинград, 1972, стр.82.

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СТРУКТУРЕ  
ЛЬДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТ-  
ВИЯ ДРОБНЫХ ЗАРЯДОВ

М.М.Карельсон, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет, лабора-  
тория химической кинетики и катализа, г.Тарту,  
Эст. ССР

Поступило 13 ноября 1974 г.

Исходя из модели электростатического взаимодействия между дробными зарядами в молекулах воды вычислена энергия решетки льда. Определена форма функций потенциальной энергии водородной связи во льду в предположении, что последняя наряду с электростатическим членом содержит и значительную ковалентную составляющую.

Во многих химических процессах важную роль играет водородная связь<sup>1</sup>. Требование к хорошо работающей модели водородной связи возникает во многих областях химии (в исследовании свойств молекулярных кристаллов<sup>2</sup>, влиянию гидроксилсодержащих растворителей на скорость различных химических реакций<sup>3</sup> и т. д.). Несмотря на то, что квантомеханическими расчетами при помощи методов ППДП и *ab initio* достигнуты значительные успехи при описании свойств водородной связи<sup>4</sup>, по точности, а также из-за чрезмерной сложности они еще не позволяют получить удовлетворительных результатов в решении многих проблем. Поэтому и сейчас чаще прибегают к разным эмпирическим функциям потенциальной энергии водородной связи<sup>5,6</sup>.

В предыдущих работах одним из авторов была предложена модель электростатического взаимодействия атомных дробных зарядов<sup>7,8</sup>. Показано, что данная модель позволяет вычислить с экспериментальной точностью теплоты образования (при 0°K) алканов<sup>7</sup> и фторпроизводных метана<sup>8</sup>, т.е. для соединений, содержащих ковалентные связи. С этой точки зрения большой интерес представляет проверка данного метода и в случае описания других типов химических связей, например, в случае водородной или донорноакцепторной связей.

В настоящей работе сделана попытка применения метода электростатического взаимодействия дробных зарядов<sup>7,8</sup> для вычисления потенциальной энергии водородной связи между молекулами воды во льду. Главный аргумент, приводимый против электростатической природы водородной связи (предложенной Л.Полингом<sup>9</sup>), заключается в том, что длина любой водородной связи обычно намного меньше, чем сумма вандерваальсовских радиусов атомов, образующих эту связь<sup>10,11</sup>. Отмечено, что энергия отталкивания на таком расстоянии между двумя атомами должна намного превысить энергию электростатического взаимодействия<sup>10</sup>. Это обстоятельство следует иметь в виду при построении любой модели водородной связи.

Предположим, что суммарная энергия водородной связи  $E_H$  имеет две составляющие: энергию электростатического взаимодействия  $E_{el}$  и ковалентную энергию  $E_{cov}$ :

$$E_H = E_{el} + E_{cov} \quad (1)$$

Таким образом, при известном экспериментальном значении  $E_H$  и вычисленном  $E_{el}$ , исходя из формулы (1) можно оценить вклад ковалентной части в общую энергию структуры водородными связями.

Наиболее точное экспериментальное значение такой энергии известно в случае льда, поскольку она попросту равна теплоте испарения льда: при 25°С  $\Delta H_{O(исп)}^0 = 12,232 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ , при 0°К  $\Delta H_{O(исп)}^0 = 11,300 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ .

Если учесть также разности в нулевых энергиях льда и водяного пара, то  $\Delta H_{O(исп)}^0 = 13,412 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ .

Точный расчет энергии решетки льда пока неосуществим из-за больших математических трудностей при вычислении константы Маделунга для структуры льда, исходя из внутреннего распределения зарядов в молекуле воды<sup>\*</sup>. Поэтому мы исследовали сходимость энергий электростатического взаимодействия данной молекулы воды в структуре льда с окружающими ее последовательными слоями других молекул воды. Так, 1-ый слой содержит 4 молекулы воды, связанных непосредственно с одной молекулой, 2-ой слой — 12 молекул, связанных с данной молекулой через одну и т.д. (см. таблицу). Энергия электростатического взаимодействия между двумя молекулами воды вычислялась по формуле:

$$E_{el} = \frac{Ne^2}{\epsilon} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2)$$

где  $q_i$  и  $q_j$  — дробные заряды в данной и взаимодействующей с ней молекулах,  $r_{ij}$  — расстояние между ними,  $N$  — число Авогардо,  $e$  — элементарный заряд,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость, которая приравнивалась единице.

Для практического осуществления расчетов необходимо знать распределение зарядов в молекуле воды. Это распределение может быть вычислено, если принять, по аналогии с упомянутыми выше результатами для алканов и фторзамещенных метана, что вся энтальпия образования воды при 0°K обусловлена внутримолекулярным электростатическим взаимодействием дробных зарядов. В таком случае

$$H^0_{O(H_2O)} = Ne^2 q_H^2 \left( -\frac{4}{r_{OH}} + \frac{1}{r_{HH}} \right) + \frac{4q_H \mu_1 \cos \varphi}{4,8r_{OH}^2} \quad (3)$$

где  $\mu_1$  — дипольный момент, обусловленный одной неподеленной электронной парой атома кислорода,  $q_H$  — заряд на атоме

<sup>\*</sup> В литературе при теоретическом вычислении энергий решетки льда из разных моделей (учитывающие взаимодействия диполь-диполь и моментов высшего порядка<sup>14</sup>, метод МО ССП<sup>15</sup> и т.д.) рассматривается взаимодействие данной молекулы воды с двумя-тремя ближайшими слоями вокруг него.

водорода,  $r_{\text{OH}}$  и  $r_{\text{HH}}$  — расстояние между атомами,  $\varphi$  — угол, образуемый связью OH и диполем  $\mu$ .

Второе уравнение получается из выражения для дипольного момента  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  молекулы воды:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = -4,8 \cdot 2 r_{\text{OH}} q_{\text{H}} \cos(\gamma/2) + 2 \mu_{\text{OH}} \cos(\theta/2) \quad (4)$$

где  $\theta$  — угол, образуемый диполями  $\mu$ ,  $\gamma$  — угол, образуемый двумя связями OH.

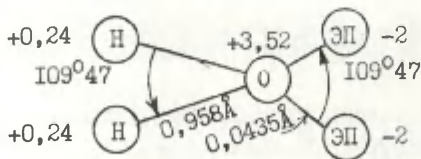
Для расчета использовались следующие характеристики молекулы воды:  $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -57,1$  ккал/моль<sup>16</sup>,  $r_{\text{OH}} = 0,9584 \text{ \AA}$ <sup>17</sup>,  $\gamma = 104,45^\circ$ <sup>17</sup>,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,846 \text{ D}$ <sup>18</sup>. Углы  $\varphi$  и  $\theta$  принимались равными тетраэдрическим.

Решение системы указанных двух уравнений (2) и (3) приводит к следующим значениям искомых величин<sup>26</sup>:

$$q_{\text{H}} = +0,241 \text{ един. элем. заряда и } \mu_{\text{OH}} = 0,427 \text{ D}$$

Диполь  $\mu$  рассматривается фактически как точечный. Однако, ввиду того, что используемая для вычислений программа была приспособлена для вычисления суммы электростатического взаимодействия между точечными зарядами, заряд ( $q_i$ ) диполя неподеленной электронной пары был принят равным  $q_i = -2$ , что приводит к длине диполя  $\mu$ , равному  $0,0435 \text{ \AA}$ .

Непосредственно для вычислений использовалась следующая электростатическая модель молекулы воды, учитывающая, что во льду реализуются тетраэдрические углы:



<sup>26</sup> Это распределение зарядов может быть подтверждено другими независимыми оценками. Последние будут рассмотрены в отдельных публикациях.



Для вычисления расстояний между зарядами разных молекул воды в структуре льда принималась структура льда I по Берналу и Фаулеру<sup>19</sup> с расстояниями  $r_{O...H-O} = 2,76\text{\AA}^{19,20}$ .

Нами была вычислена энергия электростатического взаимодействия данной молекулы воды с 5 ближайшими слоями, содержащими в общей сложности 158 молекул воды. Для расчетов по формуле (2) использовалась составленная нами программа для ЭВМ "Наири-2". При суммировании энергии взаимодействия молекул учитывалось также, что каждая молекула воды в структуре льда может приобрести различные ориентировки в отношении другой. Так как Л.Полингом, исходя из расчета остаточной энтропии льда, было показано, что все конфигурации молекул в его структуре равновероятны<sup>21</sup>, то при вычислении энергии взаимодействия между любой парой молекул учитывались все возможные их ориентации (с равными статистическими весами). Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица

Энергия электростатического взаимодействия между данной молекулой воды и молекулами воды в  $n$ -ом окружающем ее слое в структуре льда, вычисленное исходя из формулы (2) (в ккал/моль)

Слой ( $n$ )	Число молекул $H_2O$ в слое	$E_{el}(n)$	$\sum_n E_{el}$
1	4	-13,356	-13,356
2	12	-4,946	-18,302
3	25	-2,978	-21,280
4	44	-0,806	-22,086
5	73	-0,428	-22,514

Из полученных данных видно (см. также рис.1), что при переходе к более дальним слоям молекул воды, энергия электростатического взаимодействия быстро сходится (несмотря на возрастание числа молекул в слое). Кроме того, с большой

достоверностью можно утверждать, что данный ряд энергии электростатического взаимодействия в пределе ( $n \rightarrow \infty$ ) приближается к удвоенному значению теплоты испарения льда. Электростатическая энергия, приходящаяся на одну молекулу воды, равна половине от вычисленной нами величины, так как каждое попарное взаимодействие между молекулами воды приходится на две молекулы. Следовательно, полная энергия решетки льда равна ее электростатической составляющей и вклад ковалентной составляющей получается равным нулю:

$$E_{cov} = E_H - E_{el} = 0$$

С другой стороны, как уже отмечено выше, вклад ковалентной составляющей должен быть при образовании водородной связи вполне заметным, если отсчитывать энергию не от уровня, соответствующего изолированным молекулам, а от уровня энергии отталкивания, отвечающему реальным межатомным расстояниям. Попробуем, поэтому, оценить вклад ковалентной части в общую функцию потенциальной энергии водородной связи.

Допустим, что зависимость ковалентной потенциальной энергии от длины связи описывается известной функцией Морзе<sup>22</sup>:

$$E_{cov} = D[1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2 - D, \quad (5)$$

где  $D$  — глубина ковалентной потенциальной ямы (минимум ковалентной энергии),  $\beta$  — характерная постоянная,  $r$  и  $r_0$  — данное расстояние и расстояние в минимуме ковалентной энергии между взаимодействующими атомами.

Обозначив через  $r^*$  расстояние между кислородом и водородом при общем энергетическом минимуме во льду, из данных таблицы и рис.1 следует, что

$$E_{cov}(r^*) = 0, \text{ т.е.} \\ D[1 - e^{-\beta(r^*-r_0)}]^2 - D = 0. \quad (6)$$

Из последнего уравнения (4) можно получить условие

$$\beta = -\frac{\ln 2}{r^* - r_0} \quad (7)$$

С другой стороны, из требования общего энергетического минимума, следует, что

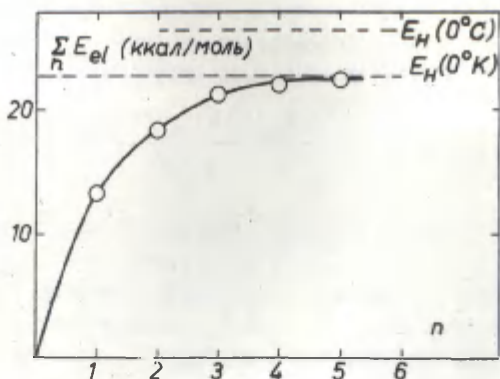


Рис. I. Зависимость энергии электростатического взаимодействия между данной молекулой воды и молекулами воды в  $n$ -ом слое от нее в структуре льда.

$$\left( \frac{\partial E_H}{\partial r} \right)_{r=r^*} = 0 \quad (8)$$

Учитывая выражение (I) и предполагая, что  $E_{el}$  и  $E_{cov}$  являются независимыми функциями от расстояния  $r$ :

$$\left( \frac{\partial E_H}{\partial r} \right)_{r=r^*} = \left( \frac{\partial E_{el}}{\partial r} \right)_{r=r^*} + \left( \frac{\partial E_{cov}}{\partial r} \right)_{r=r^*} = 0 \quad (9)$$

Подставляя в это выражение значение  $E_{cov}$ , даваемое выражением (5), получаем:

$$\left( \frac{\partial E_{el}}{\partial r} \right)_{r=r^*} + 2D \beta e^{-\beta(r^*-r_0)} [1 - e^{-\beta(r^*-r_0)}] = 0 \quad (10)$$

откуда

$$D = - \frac{\left( \frac{\partial E_{el}}{\partial r} \right)_{r=r^*}}{2 \beta e^{-\beta(r^*-r_0)} [1 - e^{-\beta(r^*-r_0)}]} \quad (11)$$

Подставляя условие (7) для  $\beta$  в последнюю формулу, и произведя численные действия, получаем следующую формулу для минимума энергии ковалентной части связи:

$$D = \frac{(\partial E_{el} / \partial r)_{r=r^*}(r_0 - r^*)}{2,7728} \quad (12)$$

Величина  $r^*$  в случае водородной связи во льду хорошо известна ( $r^* = 1,80 \text{ \AA}$ )<sup>20</sup>. Из уравнения (12) видно, что для нахождения величины  $D$  недостает только значения  $r_0$ , так как производную  $(\partial E_{el} / \partial r)_{r=r^*}$  можно получить графически из наклона касательной к функции  $E_{el}$  от  $r$  в точке  $r^*$ . В случае водородной связи во льду из значений  $E_{el}$ , полученных при варьировании  $r$ , нами вычислено, что  $(\partial E_{el} / \partial r)_{r=r^*} = 6,65 \frac{\text{ккал}}{\text{моль \AA}}$ .

Можно сделать оценку максимального значения  $D$ , исходя из реалистических предположений о величине  $r_0$ . Нет сомнения, что

$$r^* < r_0 < r_v$$

где  $r_v$  — сумма вандерваальсовских радиусов взаимодействующих атомов. Из определения  $r_v$  следует, что  $E_{cov}(r_v) \approx 0$ . Поэтому, исходя из формы кривой функции Морзе (см. рис.2), максимальной оценкой для  $r_0$  является:

$$r_0 = \frac{r^* + r_v}{2} \quad (13)$$

Подставляя в эту формулу соответствующие значения  $r^* = 1,80 \text{ \AA}$ <sup>20</sup> и  $r_v = 2,60 \text{ \AA}$ , получаем  $r_0 = 2,20 \text{ \AA}$ . Тогда значение  $D$  из уравнения (12) получается равным  $D = 0,931 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ .

Используя приведенное значение  $r_0$ , из выражения (7) получаем, что  $\beta = 1,730$ .

Следовательно, функция Морзе ковалентной части водородной связи может быть теперь представлена следующим образом:

$$E_{cov}(\text{лед}) = 0,931 [1 - e^{-1,73(r-2,20)}]^2 - 0,931 \quad (14)$$

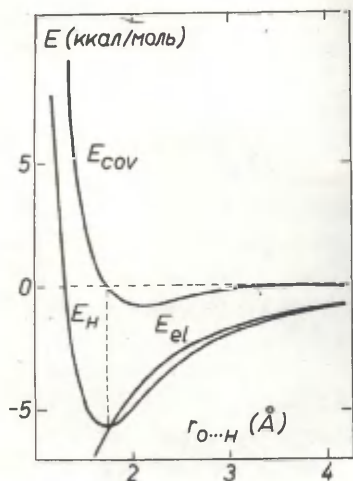


Рис.2. Зависимость потенциальной энергии водородной связи  $E_H$  во льду от расстояния  $r_{O...H}$ .

$E_{el}$  — по формуле (2),

$E_{cov}$  — по формуле (14).

На рис.2 видно, что при значениях  $r > r^*$  явный вклад ковалентной составляющей в общую энергию незначителен и основная часть этой энергии обусловлена электростатической стабилизацией  $E_{el}$ .

Однако, это не значит, что ковалентная составляющая играет при этом вообще маловажную роль. Напротив, ковалентные обменные силы, компенсируя силы отталкивания, позволяют молекулам подойти на более близкие расстояния друг от друга, при которых существенно растет электростатическая составляющая.

Из рис.2 видно, что общему энергетическому минимуму соответствует расстояние  $r^*$ , при котором потенциальная кривая для ковалентной составляющей пересекает линию нулевой энергии, соответствующую изолированным атомам. Другими словами, электростатическая энергия как бы "проталкивает" систему через потенциальную яму для ковалентной составляющей на

другой "край" этой ямы, после чего дальнейшее уменьшение расстояния  $r$  приводит к большому проигрышу за счет энергии отталкивания, чем выигрышу за счет увеличения электростатической составляющей. Если бы эта, сама по себе слабая ковалентная водородная связь отсутствовала, то равновесие между силами вандерваальсовского отталкивания и электростатической притяжения наступило бы при существенно большем расстоянии  $r$  и общий выигрыш энергии оказался бы незначительным. Поэтому наличие (ковалентной) водородной связи сопряжено существенным энергетическим эффектом, хотя последний и носит вторичный, электростатический характер.

Зная вид потенциальной кривой для ковалентной составляющей водородной связи, а также распределение зарядов во взаимодействующих молекулах, можно вычислить как длину водородной связи, так и соответствующий ей энергетический эффект. Проверка такой возможности построения общей количественной теории водородных связей и обусловленной ими специфической сольватации будет служить предметом наших дальнейших исследований.

#### Л и т е р а т у р а

1. Дж.Пиментел, О.Мак-Клеелан, Водородная связь, "Мир", М., 1964.
2. А.И.Китайгородский, Молекулярные кристаллы, "Наука", М., 1971.
3. I.A.Koppel, V.A.Palm, Ch.5. in: "Advances in Linear Free Energy Relationships", Ed. by N.B.Chapman and J. Shorter, Plenum Press, London-New York, 1972.
4. P.A.Kollman, L.C.Allen, Chem.Rev., 72, 283 (1972).
5. A.Rahman, F.H.Stillinger, J.Amer.Chem.Soc., 95, 7943 (1973).
6. R.F.McGuire, F.A.Momany, H.A.Scheraga, J.Phys.Chem., 76, 375 (1972).



7. В.А.Пальм, Н.В.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 10, вып.2(36), 391 (1973).
8. В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 10, вып.2(36), 413 (1973).
9. L.Pauling, Proc.Nat.Acad.Sci.U.S., 14, 359 (1928).
10. Н.Д.Соколов, ДАН СССР, 58, 611 (1947).
11. С.А.Coulson, Research, 10, 149 (1957).
12. В.А.Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, "Химия", М., 1970, стр.431.
13. E.Whalley, Trans.Farad.Soc., 53, 1578 (1957).
14. N.V.Cohan, M.Cotti, J.V.Iribarne, Trans.Farad.Soc., 58, 490 (1962).
15. D.P.Santry, J.Amer.Chem.Soc., 24, 8311 (1972).
16. М.Х.Карапетьянц, М.А.Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, "Химия", М., 1968.
17. L.Sutton (Ed.), Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, 1958.
18. О.А.Осипов, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский, Справочник по дипольным моментам, "Вышая школа", М., 1971, стр.30.
19. J.D.Bernal, R.H.Fowler, J.Chem.Phys., 1, 515 (1933).
20. C.Jaccard, Ann.N.Y. Acad.Sci., 125, 390 (1965).
21. L.Pauling, J.Amer.Chem.Soc., 57, 2680 (1935).
22. P.M.Morse, Phys.Rev., 34, 57 (1929).
23. J.W.Moskowitz, M.C.Harrison, J.Chem.Phys., 43, 3550 (1965).
24. W.L.Jolly, W.B.Perry, J.Amer.Chem.Soc., 95, 5442 (1973).

РАССМОТРЕНИЕ ИОННОЙ ГИДРАТАЦИИ В ГАЗОВОЙ  
ФАЗЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМО-  
ДЕЙСТВИЯ ДРОБНЫХ ЗАРЯДОВ

М.М.Карельсон

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст. ССР

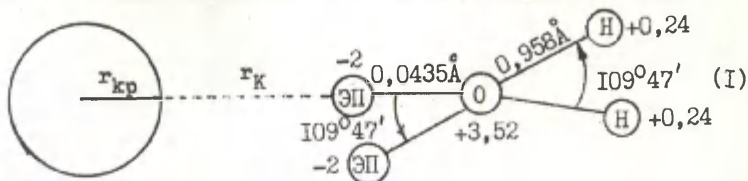
Поступило 19 ноября 1974 г.

В работе<sup>1</sup> предложены электростатическая модель воды и теория водородной связи, основанная на учете электростатического взаимодействия дробных зарядов во взаимодействующих молекулах воды<sup>2,3</sup>.

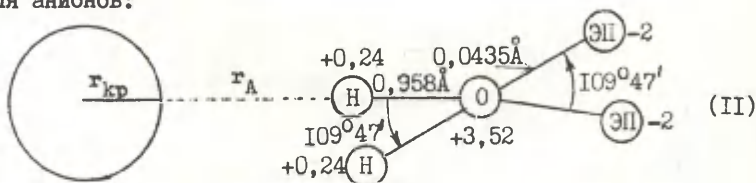
В данной работе нами предпринята проверка применимости этой модели молекулы воды в случае химического взаимодействия совершенно другого типа. Речь идет об энергиях гидратации ионов.

В литературе известны величины  $\Delta H_{0,I}$  для взаимодействия ионов с одной молекулой воды в газовой фазе, определенные П.Кебарлом и сотр.<sup>4</sup> с хорошей точностью для нескольких одновалентных анионов и катионов, с использованием масс-спектрометрической методики. Нет сомнения, что последние величины имеют более определенное физическое содержание, чем величины  $\Delta H_T^0$ <sup>5</sup>, характеризующие переход иона из газовой фазы в жидкость (в воду).

Нами использованы следующие модели распределения зарядов и геометрии комплексов ионов с водой. Для катионов:



Для анионов:



где  $r_{кр}$  — кристаллографический радиус иона<sup>6</sup>.

В расчетах использовано распределение зарядов в молекуле воды в невозмущенном состоянии, описанное в<sup>1</sup>. Заряд иона локализован в его центре.

Следует отметить, что пока отсутствует экспериментальная информация о величинах  $r_к$  и  $r_А$ . Поэтому для проверки данной модели был выбран следующий путь. Исходя из приведенных структур (I) и (II) вычислялись энергии электростатического взаимодействия по формуле

$$E_{el} = 331q_i \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \quad , \quad (\text{ккал/моль}) \quad (1)$$

где  $q_i$  — заряд иона,  $q_j$  — дробные заряды в молекуле воды,  $r_{ij}$  — соответствующие расстояния между зарядами  $i$  и  $j$ , при различных значениях  $r_к + r_{кр}$  и  $r_А + r_{кр}$ . Полученные кривые потенциальной энергии приведены на рис.1. Сравним теперь величины  $(r_к + r_{кр})$  и  $(r_А + r_{кр})$  для разных ионов, соответствующие точкам на этих кривых, где  $E_{el} = \Delta H_{0,1}$ , с кристаллографическими радиусами тех же ионов (см. рис.2 и таблицу). В пределах экспериментальной точности ( $\pm 1$  ккал/моль)

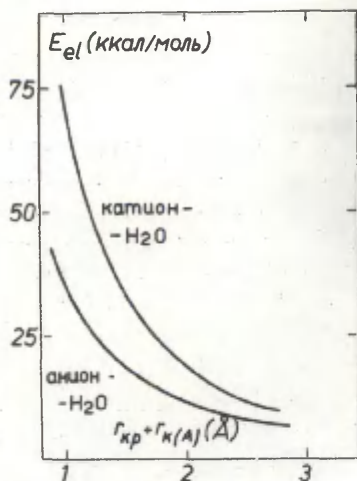


Рис. 1. Зависимость электростатической энергии взаимодействия (I) между ионом и молекулой воды от расстояния  $r_{к(А)} + r_{кр}$ .

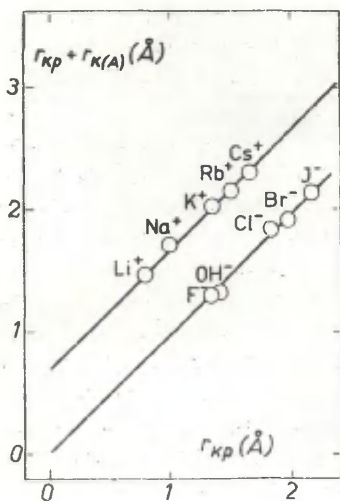


Рис. 2. Сравнение вычисленных из электростатической модели расстояний ( $r_{к(А)} + r_{кр}$ ) с кристаллографическими радиусами ионов  $r_{кр}$ .

Таблица

Сопоставление расстояний  $r_{\text{к(А)}+r_{\text{кр}}^{\text{О}}(\text{I,II})$  с кристаллографическими радиусами в случае ионов щелочных металлов и галогенидов.

Ион	$\Delta H_{\text{O, I}}^4$ (ккал/моль)	$r_{\text{к(А)}+r_{\text{кр}}^{\text{О}}(\text{Å})$	$r_{\text{кр}}^{\text{О}}(\text{Å})$	$r_{\text{к(А)}}^{\text{О}}(\text{Å})$
$\text{Li}^+$	34	1,48	0,78	0,70
$\text{Na}^+$	24	1,71	0,98	0,73
$\text{K}^+$	17,9	2,03	1,33	0,70
$\text{Rb}^+$	15,9	2,16	1,49	0,67
$\text{Cs}^+$	13,7	2,31	1,65	0,66
Среднее для катионов: $0,68 \pm 0,02$				
$\text{F}^-$	23,3	1,31	1,33	-0,02
$\text{Cl}^-$	13,1	1,85	1,81	0,04
$\text{Br}^-$	12,3	1,93	1,96	-0,03
$\text{I}^-$	10,2	2,15	2,16	-0,01
$\text{OH}^-$	22,5	1,33	1,40 <sup>7</sup>	-0,07
Среднее для анионов: $-0,02 \pm 0,03$				

$r_{\text{к}} = 0,68 \text{ Å}$  и  $r_{\text{А}} = 0$  (табл.). Следовательно, в рамках данной модели атом водорода молекулы воды, участвующий в связи с анионом, находится точно на расстоянии кристаллографического радиуса от центра последнего. В то же время интересно отметить, что величина  $r_{\text{к}} = 0,68 \text{ Å}$  практически неотличима от ковалентного радиуса атома кислорода ( $0,66 \text{ Å}$ )<sup>8</sup>.

Таким образом, при физически весьма реальных допущениях, путем расчета электростатического взаимодействия дробных и ионных зарядов можно вычислить энергию связи между разными катионами или анионами и водой.

В связи с использованием величин  $\Delta H_{O,I}$  для сравнения с теоретическим расчетом, можно указать на существование одной довольно интересной зависимости. П.Кебарлом и сотр.<sup>9</sup> отмечено, что имеется некоторая симбатность изменения величин  $\Delta H_{O,I}$  и  $\Delta H_T^0$  для некоторых анионов. Однако, если при сравнении вместо величин  $\Delta H_{O,I}$  и  $\Delta H_T^0$  для ионов использовать величины  $\sum \Delta H_{O,I}$  и  $\sum \Delta H_T^0$  для нейтральных электролитов (такое действие более оправданно, т.к. при вычислении  $\Delta H_T^0$  для ионов из  $\sum \Delta H_T^0$  прибегают, как правило, к различным более или менее обоснованным экспериментальным предположениям), можно отметить существование следующей линейности

$$\sum \Delta H_{O,I} = (-20,7 \pm 2,1) + (0,355 \pm 0,012) \sum \Delta H_T^0 \quad (2)$$

для различных галогенидов щелочных металлов.

Отрезок ординаты в пределах погрешности неотличим от величины  $2 \Delta H_{исп}^0(H_2O) = -20,791^{10}$ , т.е. при сравнении с величинами  $\sum \Delta H_T^0$  (соответствующими жидкой воде) надо учитывать и теплоту испарения двух молекул воды, связываемых ионами I:I электролита, т.к. величины  $\sum \Delta H_{O,I}$  относятся к газовой фазе.

### Л и т е р а т у р а .

1. М.М.Карельсон, В.А.Палъм, Реакц.способн.орг.соед., этот выпуск.
2. В.А.Палъм, Н.В.Палъм, Реакц.способн.орг.соед., 10, вып. 2(36), 391 (1973).
3. В.А.Палъм, Реакц.способн.орг.соед., 10, вып.2(36), 413 (1973).
4. Р.Кебарле, гл. VII в кн.: "Ion Molecule Reactions", Ed. J.L.Franklin, Plenum Press, New York, 1972.
5. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, "Химия", М., 1966.
6. В.Гольдшмидт, в сб. "Основные идеи геохимии", т.1, Гос-техтеориздат, М., 1933.



7. К.Б.Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, изд. АН СССР, М., 1951.
8. Справочник химика, т. I, "Химия", М.-Л., 1963, стр.384.
9. J.D.Payzant, R.Yamdagni, P.Kebarle, Can.J.Chem., 49, 3308 (1971).
10. J.Polak, S.W.Benson, J.Chem.Thermodyn., 2, 235 (1971).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕОФИЛА НА СКОРОСТЬ ЗАМЕЩЕНИЯ  
АТОМА ХЛОРА В ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ СИММ-ТРИАЗИНАТ.Н.Моторова (Т.Н.Быховская), О.Н.Власов,  
И.А.Мельникова, Н.Н.МельниковВсесоюзный научно-исследовательский институт  
химических средств защиты растений г.Москва

Поступило 20 ноября 1974 г.

Изучена скорость взаимодействия хлорпроизводных симм-триазина с семью нуклеофилами:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ ,  $\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ ,  $\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{O}^-$ . Показано, что нуклеофильность определяется не только основностью, но и поляризуемостью соединений. В ряду хлортриaziнов относительная реакционная способность нуклеофилов мало зависит от субстрата, однако, она резко отличается от относительной нуклеофильности тех же реагентов в ряду нитрохлорбензолов. Данное явление объясняется меньшим вкладом поляризуемости в случае азотсодержащих гетероциклов.

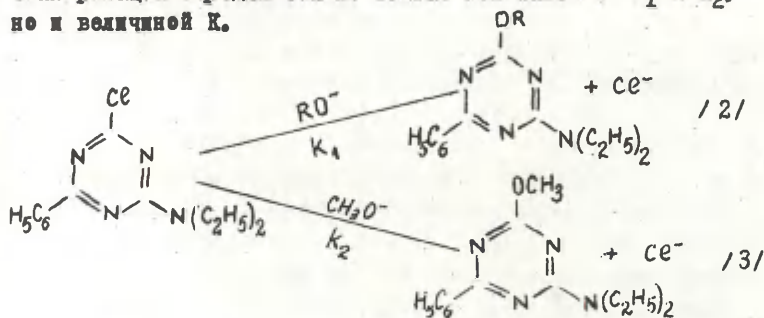
Продолжая работу по изучению реакций нуклеофильного замещения в ряду хлорпроизводных симм-триазина /1,2/, мы исследовали влияние различных нуклеофилов на скорость замещения. В среде метанола были исследованы следующие нуклеофилы: метокси-ион, фенокси-ион, *p*-хлорфенокси-ион, и анионы *m*-, *p*-врезолов. Субстратом в этих опытах служил 2-хлор-4-фенил-6-диэтиламино-симм-триазин /соединение I/. Для того, чтобы выяснить, в какой степени полученные закономерности сохраняют свою силу при смене субстрата, была поставлена другая серия опытов, в которых было использо-

вано два нуклеофила /метокси- и феноксид-ионы/ и пять соединений из ряда замещенных хлорпроизводных симм-триазина /соединение I и соединения П-У в таблице 2/.

Поскольку изучить взаимодействие хлорпроизводных симм-триазина с гидроксидом в среде метанола не представляется возможным, для опытов с этим нуклеофилом был использован смешанный растворитель диметилсульфоксид-вода. В этой же среде был исследован тиофеноксид-ион, который, судя по литературным данным /3/, интересен тем, что обладает аномально высокой нуклеофильностью в ряду нитрохлорбензолов. Для того, чтобы сравнить результаты, полученные в разных средах, мы провели в этой среде также измерения и с феноксид-ионом. В качестве субстрата для опытов в смешанном растворителе мы избрали, руководствуясь практическими соображениями, 2-хлор-4-этиламино-6-диэтиламино-симм-триазин /соединение VI/. При исследовании реакции замещения в метаноле необходимо было учитывать следующие факторы. После введения нуклеофильного реагента в метанол между метокси-ионом и анионом нуклеофила устанавливается равновесие:



Следовательно, параллельно протекают две реакции /2 и 3/ с анионами  $\text{RO}^-$  и  $\text{CH}_3\text{O}^-$ . Соотношение продуктов этих реакций определяется не только константами  $k_1$  и  $k_2$ , но и величиной  $K$ .



Как было показано в работе /4/ скорость превращения субстрата выражается для такого типа реакций следующим уравнением:

$$W = [A][B] \left\{ \frac{k_1 + k_2 \frac{[CH_3OH]}{[RON]}}{1 + K \frac{[CH_3OH]}{[RON]}} \right\} \quad /4/$$

[B] - концентрация основания, равная сумме концентраций обоих анионов,

[A] - концентрация хлортриазина

$[CH_3OH]$  и  $[RON]$  - равновесные концентрации метанола и нуклеофильного соединения.

Следовательно, кажущаяся константа скорости второго порядка равна:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{k_1 + k_2 K \frac{[CH_3OH]}{[RON]}}{1 + K \frac{[CH_3OH]}{[RON]}} \quad /5/$$

В случае, когда  $K \cdot \frac{[CH_3OH]}{[RON]}$  мало по сравнению с единицей, уравнение 5 переходит в уравнение 6:

$$k_{\text{эксп.}} = k_1 + k_2 K \frac{[CH_3OH]}{[RON]} \quad /6/$$

В координатах  $k_{\text{эксп.}} - \frac{[CH_3OH]}{[RON]}$  получается прямая линия, отсечение по оси ординат дает константу скорости реакции 2, а наклон - произведение  $k_2 \cdot K$ .

Так как константа скорости взаимодействия с метоксионом может быть определена независимым путем, то можно вычислить константу равновесия уравнения /1/.

В таблице I представлены кажущиеся константы скорости второго порядка для реакции соединения I с фенолом, п- и м-крезолами и с п-хлорфенолом. На рисунке I в качестве

примера представлена зависимость кажущейся константы скорости соединения I с м-крезокси-номом от отношения  $\frac{[C_6H_5OH]}{[RON]}$

Во всех остальных случаях константы скорости также удовлетворительно ложатся на прямую линию. Это подтверждает, что в исследуемом интервале концентраций произведение  $k \cdot \frac{[C_6H_5OH]}{[RON]}$  мало по сравнению с единицей.

Таблица I.

Кажущиеся константы скорости взаимодействия соединения I с нуклеофилами в метаноле при 56°C  
(в л/моль. сек.)

ФЕНОЛ		М-КРЕЗОЛ		П-КРЕЗОЛ		П-ХЛОРФЕНОЛ	
RON	$k \cdot 10^3 \pm 5\%$	RON	$k \cdot 10^3 \pm 5\%$	RON	$k \cdot 10^3 \pm 5\%$	RON	$k \cdot 10^3 \pm 5\%$
0,00995	4,45	0,01452	5,19	0,00865	7,46	0,01033	1,90
0,01120	4,11	0,01645	5,03	0,01063	6,61	0,01256	1,41
0,01597	3,47	0,02040	4,27	0,01256	5,95	0,01548	1,36
0,01668	3,07	0,02346	4,16	0,01847	5,06	0,02095	1,07
0,01946	2,71	0,02831	3,57	0,02255	5,22	0,02096	0,89
0,02607	2,58	0,03296	3,55	0,03383	4,27	0,02774	0,94
0,02638	3,11	0,03972	3,20	0,03935	4,39	0,04162	0,77
0,03894	2,57	0,04760	2,87	0,04616	3,96		
0,04721	2,33	0,06063	2,36	0,05903	3,34		
0,04822	1,62			0,06355	2,86		
0,06973	1,90			0,06762	2,39		

В таблице 2 представлены кажущиеся константы скорости второго порядка для реакции взаимодействия хлортриазинов с фенокси-нонами при различных концентрациях фенола.

В таблице 3 истинные константы скорости взаимодействия с фенокси-номом, рассчитанные по уравнению 6, сопоставлены с константами взаимодействия о метокси-нонами.

Таблица 2.

Кажащиеся константы скорости взаимодействия 2-хлор-4-Р-6-диэтиламино-симм-триазинов с фенолом при 56°С  
(л/моль.сек.)

№	II	III	IV	V			
R'	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONH	CH <sub>3</sub> ONH			
ROH к. 10 <sup>3</sup> ±5%	ROH к. 10 <sup>4</sup> ±5%	ROH к. 10 <sup>4</sup> ±5%	ROH к. 10 <sup>4</sup> ±5%	ROH к. 10 <sup>4</sup> ±5%			
0,01539	4,40	0,00980	1,71	0,01585	5,52	0,01901	5,73
0,02039	3,73	0,01395	1,26	0,01857	4,43	0,02042	6,05
0,02346	3,50	0,01907	1,02	0,01887	6,84	0,02474	4,96
0,03058	2,89	0,02083	1,04	0,01931	5,89	0,02965	5,51
0,05320	2,75	0,02225	1,37	0,02377	4,43	0,03605	4,85
0,06430	1,69	0,03285	0,66	0,02921	4,29	0,03711	3,95
0,06560	1,91			0,03537	3,46	0,05303	3,78
0,02061	3,67			0,04824	2,83	0,08741	2,73
0,10003	1,26					0,13342	2,07
0,16460	1,00						

Таблица 3.

Зависимость константы скорости метанолиза и фенолиза от заместителя в ряду хлортриазинов

№	к <sub>мет.</sub> · 10 <sup>3</sup> ±5% (в л/моль.сек)	к <sub>фен.</sub> · 10 <sup>4</sup> ±5% (в л/моль.сек)	к <sub>мет.</sub> / к <sub>фен.</sub>
I	25,72	16,06	16,1
II	22,71	10,18	22,3
III	0,637	0,317	20,1
IV	2,62	1,53	17,1
V	2,04	1,98	10,3



Как следует из таблицы 3, относительная реакционная способность метокси- и фенокси-ионов при переходе от одного соединения к другому в ряду симм-триазинов мало зависит от субстрата. /Несколько выпадает из общей зависимости соединение У/.

В смешанном растворителе диметилсульфоксид-вода, в котором сопоставлялись нуклеофильности трех анионов: гидроксид, феноксид-иона и тиофеноксид-иона также устанавливается равновесие между двумя анионами:



Так как в случае тиофенола равновесие реакции 7 сдвинуто полностью в сторону образования тиофеноксид-иона /5/, то можно не учитывать взаимодействия соединения УI с гидроксидом и принять, что экспериментально определяемая константа скорости второго порядка равна  $k_2$ . Для феноксид-иона константа скорости была рассчитана по уравнению 6. Зависимость константы скорости реакции от концентрации фенола представлена в таблице 4. Константы скорости взаимодействия соединений I и УI со всеми изученными нуклеофилами в соответствующих растворителях представлены в таблице 5.

Таблица 4.

Кажащиеся константы скорости фенолиза соединения УI в среде ДМСО и воды при 94°C. (в л/моль.сек)

PhOH	0,01394	0,01606	0,02481	0,04613	0,07556	0,09734	0,14890
$k \cdot 10^4$	9,30	9,64	9,75	9,18	8,23	8,84	7,52

Мы попытались сопоставить реакционную способность всех изученных в настоящей работе нуклеофилов. Поскольку мы установили, что относительная реакционная способность внутри ряда оним-триазинов мало зависит от смены раствори-

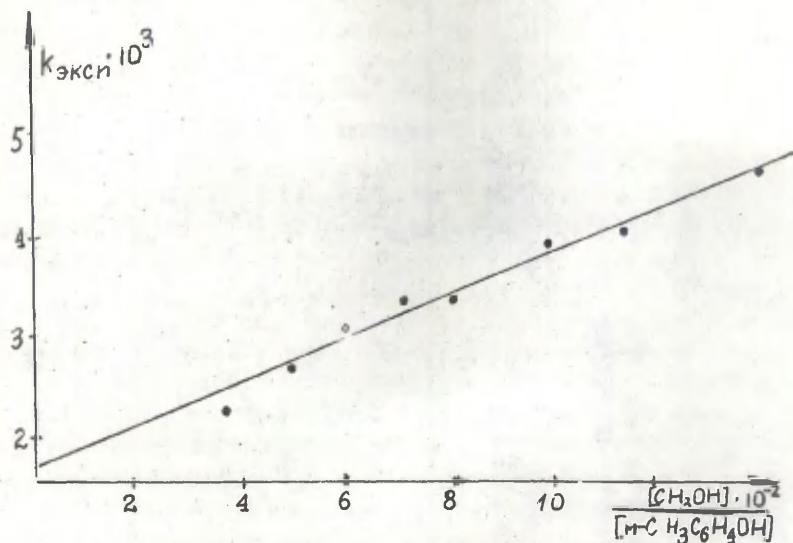


Рис.1. Зависимость кажущейся константы фенолиза соединения I от концентрации м-крезоксид-иона

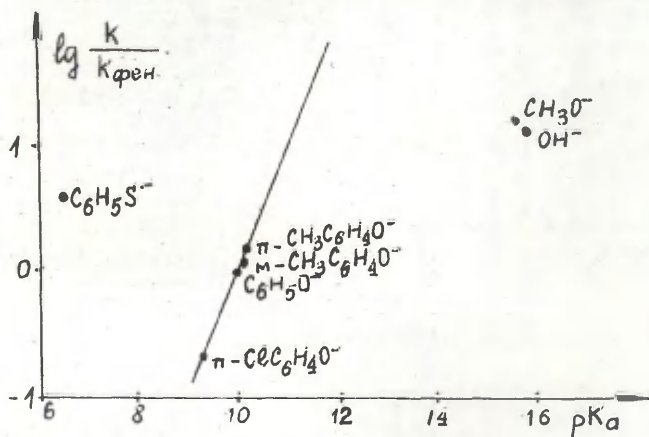


Рис.2. Выполнение уравнения Бренстеда в ряду хлортриaziнов

Таблица 5.

Реакционная способность некоторых нуклеофилов при  
взаимодействии их с хлорпроизводными сим-триазина

Нуклеофил	Соединение I в мета- ноле при 560С		Соединение VI в ДМСО- воде при 94С		Относительн. реакц. опереж.	рКа х)
	$k \cdot 10^3$ моль.сек	$K \cdot 10^4$	$k \cdot 10^3$ моль.сек	$K \cdot 10^5$		
$\text{CN}^-$	25,70 $\pm$ 0,42				16,06	15,5
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{O}^-$	0,33 $\pm$ 0,14	2,43 $\pm$ 0,34			0,21	9,38
$\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	1,71 $\pm$ 0,12	8,84 $\pm$ 0,39			1,07	10,08
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	2,40 $\pm$ 0,27	7,39 $\pm$ 0,85			1,50	10,14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	1,61 $\pm$ 0,15	4,52 $\pm$ 0,47	0,82 $\pm$ 0,04	1,86 $\pm$ 0,80	1,00	9,98
$\text{C}_6\text{H}_5^-$			2,97 $\pm$ 0,21		3,63	6,50
$\text{OH}^-$			10,69 $\pm$ 0,91		13,07	15,75

х) Значения рКа взяты из работ /12/

теля /5/, то, зная отношение реакционной способности фенокси-иона к другим нуклеофилам в разных растворителях, можно расположить все нуклеофилы в едином ряду. Результаты вычисления приведены в таблице 5. /Константа скорости взаимодействия о фенокси-ионом принята за единицу/. Для корреляции полученных данных было применено уравнение Бренстеда. Зависимость представлена на рис. 2. Соотношение Бренстеда выполняется лишь в ряду производных фенола / $r = 0,995$ /. Уравнение имеет вид:

$$\lg k = -13,84 + 1,10 pK_a$$

Нуклеофилы  $OH^-$ ,  $CH_3O^-$ ,  $C_6H_5S^-$  отклоняются от этой зависимости. Отсутствие корреляции для нуклеофилов других типов говорит о том, что по существу, выполняется уравнение Гаммета. Таким образом, на нуклеофильность большое влияние оказывает поляризуемость соединений. Расчет по уравнению Эдвардса /6/, к сожалению, не возможен из-за отсутствия данных по потенциалам окисления и молекулярным рефракциям данных нуклеофилов. Однако, можно сказать, что поляризуемость играет меньшую роль, чем в реакциях нитрохлорбензолов. Наиболее легко поляризуемый ион  $C_6H_5S^-$  является более реакционноспособным нуклеофилом по сравнению с  $CH_3O^-$  и  $OH^-$  /7/. В нашем же случае он реагирует в 4 раза медленнее, чем гидроксил. Поэтому в любом уравнении, учитывающем поляризуемость (типа Свена-Скота /8/) нельзя использовать параметры, определенные для ароматических систем /9/ для корреляции азотсодержащих гетероциклических соединений. Подобное явление было замечено Иллиминати /10/ при нуклеофильном замещении в ряду хлорхинолинов. Очевидно, меньший вклад поляризуемости в нуклеофильность данных анионов объясняется тем, что в азотсодержащих гетероциклических соединениях атом углерода обладает большим положительным зарядом, чем в нитрохлорбензолах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители: Диметилсульфоксид перегоняли под вакуумом. Метанол абсолютировали нагреванием над прокаленным СаО и последующей перегонкой. Абсолютный спирт сушили над магнием и перегоняли.

Реактивы. Все реагенты очищали перегонкой под вакуумом. Растворы метилата натрия готовили растворением определенной навески свежестрезанного металлического натрия в метаноле в атмосфере сухого азота. Растворы метилата натрия готовили перед каждым опытом.

Кинетические опыты проводили, смешивая 25 мл раствора реагентов с 25 мл 0,01 N раствора хлортриазина. Раствор реагентов готовили следующим образом: в растворитель, содержащий метилат натрия /если опыты проводили в среде метанола /или едкий натр, опыты проводили в смешанном растворителе ДМСО-вода, добавляли определенную навеску фенола, взятого в избытке относительно основания, раствор доводили до метки /50 мл/ и термостатировали при температуре опыта в течение 30 минут для установления равновесия.

За начало опыта считали момент сливания двух растворов. В ходе реакции отбирали 8-9 проб. В отобранных пробах реакционную смесь нейтрализовали 0,1 N  $\text{HNO}_3$  и охлаждали. За ходом реакции следили по накоплению ионов хлора в растворе. Хлор оттитровывали потенциметрически на приборе ЛПМ-60М. При изучении реакционной способности тиофеноксид-иона анализ несколько усложнялся. Так как тиофенол мешал потенциметрическому определению ионов хлора, то его удаляли по методике, описанной в работе /II/: отобранную пробу нейтрализовали 0,1N  $\text{HNO}_3$  и добавляли четыреххлористый углерод /20 мл/. Водный слой отделяли и экстрагировали эфиром /25 мл/. Органический слой промывали водой и водные вытяжки смешивали. Добавляли 10 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 1 мл пергидроля. Пробу оттитровывали на следующий день азотно-кислым серебром.

## ЛИТЕРАТУРА

- I. Т.Н.Быховская, О.Н.Власов, Реакц. способн. орг. соедин. 4, вып. 3, 510 /1967/
2. Т.Н.Быховская, О.Н.Власов, И.А.Мельникова, Н.Н.Мельников, Реакц. способн. орг. соедин., 9, вып. 4, 1149 /1972/
3. К.В.Солодова, С.М.Шейн, ЖОрХ, 1461 /1970/
4. C.L.Liotta, R.L.Karelitz, J.Org.Chem., 32, 3090 /1967/
5. J.Bunnett, C.T.Davis, J.AM.Chem.Soc., 76, 3011 /1954/
6. J.O.Edwards, J.Am.Chem.Soc., 76, 1540 /1954/  
78, 1819 /1956/
7. Дж.О.Эдвардс, Р.Дж.Пирсон, Усп. химии, 32, 248 /1963/
8. C.G.Swain, C.B.Scott, J.Am.Chem.Soc., 75, 141 /1953/
9. Р.В.Визгерт, И.М.Оздровская, Реакц. способн. орг. соедин. 3, вып. 8, 16 /1966/
10. G.Illuminati, Adv.Heterocyclic Chem., 3, 285 /1964/
11. A.M.Porto, L.Altieri, A.J.Castro, J.A.Brieax, J.Chem. Soc., B, 963 (1966)
12. А.Альберт, Е.Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд. "Химия", М. 1964.



КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НАСЫЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕС-  
КИХ СПИРТОВ С HCl В БЕЗВОДНЫХ СПИРТАХ

А.О.Кыргесаар, В.А.Палым

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст. ССР

Поступило 20 ноября 1974 г.

Сопоставлены кондуктометрические и кинетические  
данные для реакции HCl с 2-метил-1-пропанолом.

Исходя из кинетических данных выражена концентра-  
ция ионных пар и изучена зависимость константы скорос-  
ти от последней. Для метанола, этанола, 1-пропанола и  
2-метил-1-пропанола эта зависимость аналогична зависи-  
мости, полученной ранее при сопоставлении кинетических  
и кондуктометрических данных.

Показано, что для 1-пропанола и 2-метил-1-пропано-  
ла отношение констант скоростей ( $k_{nc}/k_c$ ), характе-  
ризующих ионные пары в проводящем ( $k_c$ ) и непроводя-  
щем ( $k_{nc}$ ) состояниях, либо не отличается от единицы, ли-  
бо меньше единицы.

Для серии из шести спиртов ROH приведены резуль-  
таты корреляции  $\lg k$  при 120°C от постоянных  $\sigma^+$  и  $E_s$   
заместителя R.

В предыдущем сообщении<sup>I</sup> нами было показано, что наблюдае-  
мая скорость реакции простых алифатических насыщенных спиртов

с HCl определяется двумя параллельными реакциями, протекающими с участием ионных пар в проводящем и непроводящем состояниях, соответственно. В случае реакции HCl с метанолом и этанолом были рассчитаны соответствующие константы скорости.

При переходе от метанола к этанолу наблюдалось резкое падение удельного веса реакции ионных пар в непроводящем состоянии.

Настоящая работа ставит цель уточнить природу кинетики реакции HCl с I-пропанолом и 2-метил-I-пропанолом а также общую схему изучаемой реакции.

#### Экспериментальная часть.

Методика эксперимента и обезвоживания спиртов описаны ранее<sup>2,3</sup>.

Данные для 2-метил-I-пропанола приведены в таблице I, а для I-пропанола опубликованы ранее<sup>2</sup>.

Таблица I

Наблюдаемые константы скорости  $k$  (сек<sup>-1</sup>) и значения эквивалентной электропроводности  $\Lambda$  растворов HCl в безводном 2-метил-I-пропанол. Скорости измерены с использованием кондуктометрической методики.

№	[HCl] моль/л · 10 <sup>3</sup>	$\Lambda$ 25°	$\Lambda$ 85°	$k$ 85° · 10 <sup>6</sup>
I	1353	-	-	5,9 <sup>■</sup>
2	1012	-	-	5,5 <sup>■</sup>
3	679	-	-	5,5 <sup>■</sup>
4	445	-	-	5,5 <sup>■</sup>
5	128	5,0	4,9	6,0 <sup>■</sup>
6	87	-	-	5,4 <sup>■</sup>
7	62,7	4,9	5,5	5,6 <sup>■</sup>
8	31,3	5,7	5,9	5,2 <sup>■</sup>
9	28,3	-	-	4,5 <sup>■</sup>
10	15,6	6,1	6,4	4,8
11	7,8	8,4	8,6	4,5
12	3,9	9,7	9,6	4,3
13	1,9	10,3	11,2	3,8

■ Значения  $k$ , вычисленные по данным работы Цветковой<sup>4</sup>.

■ Вычислено по данным работы<sup>4</sup>. Не учтено при обработке данных как явно заниженное значение.

## Обсуждение результатов.

Ранее нами было установлено<sup>2</sup>, что для разбавленных растворов HCl в метаноле, этаноле и 1-пропаноле соблюдается линейная зависимость между наблюдаемой константой скорости  $k$  (сек<sup>-1</sup>) и эквивалентной электропроводностью  $\Lambda$  соответствующих растворов HCl в спиртах. Исходя из данных, приведенных в таблице 1, такая же зависимость имеет место в растворе HCl в 2-метил-1-пропаноле в интервале концентрации кислоты от  $1,9 \cdot 10^{-3}$  до  $0,128$  моль/л при 85°C ( $k_{85^\circ} = (7,39 \pm 0,30) \cdot 10^{-6}$ ;  $r = 0,968$ ;  $s = 0,21$ ).

Обработка данных для растворов HCl в 1-пропаноле (соответствующие величинны опубликованы ранее<sup>2</sup>) и в 2-метил-1-пропаноле (см. табл. I) в соответствии с новой моделью сильных электролитов<sup>5</sup>, как это было сделано в случае метанола и этанола<sup>1</sup>, пока не оказалась возможной, хотя зависимость Челеда<sup>6</sup> соблюдается и в этих случаях. По имеющимся данным оказалось возможным оценить значения  $\Lambda_0$ , приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Значения  $\Lambda_0$ , экстраполированные из зависимости Челеда (см. ссылку I) для растворов HCl в 1-пропаноле и 2-метил-1-пропаноле. Для сравнения приведены также значения  $\Lambda_0$  для метанола и этанола<sup>1</sup>.

Спирт	[HCl] моль/л	$\Lambda_0^{25}$	$\Lambda_0$
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	0,03-0,13	$6,2 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$ (85°)
$C_3H_7OH^*$	0,04-0,18	$\approx 17,8$	$\approx 12,5$ (110°)
$C_2H_5OH$	0,2 - 1,5	$24,0 \pm 0,8$	$36,9 \pm 1,5$ (100°)
$CH_3OH$	0,5 - 2,0	$97,0 \pm 3,9$	$134,0 \pm 3,9$ (80°)

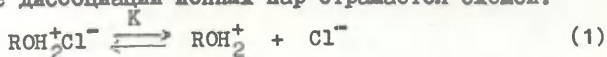
\* В  $C_3H_7OH$  при 25°C  $\Lambda_0$  оценено по данным Гольдшмидта.<sup>7</sup> Величина  $\Lambda_0$  при 110° имеет, из-за недостаточного количества экспериментальных точек, лишь оценочный характер.

Как видно, абсолютные значения  $\Lambda_0$  падают от метанола к 2-метил-1-пропанолу и линейность  $\lg \Lambda$  от  $[HCl]$  соблюдается уже при  $[HCl] \leq 0,2$  моль/л (см. табл.2).

В то же время наблюдается весьма слабая зависимость наблюдаемой константы скорости  $k$  от концентрации  $HCl$  (напр. для 1-пропанола, при  $[HCl] = 1,40$  моль/л,  $k^{110^\circ} = 4,4 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ . При  $[HCl] = 0,09$  моль/л,  $k^{110^\circ} = 4,1 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ ).

Названные обстоятельства приводят, с одной стороны, к росту удельного веса экспериментальных погрешностей, мешающих обработке данных аналогично осуществленной в нашем предыдущем сообщении<sup>1</sup>. С другой стороны они могут свидетельствовать о том, что заметная диссоциация ионных пар сдвинута в сторону более низких концентраций  $HCl$ . Судя по данным для метанола и этанола, следует ожидать, что значение соотношения  $k_{nc}/k_c$  ( $k_{nc}$  и  $k_c$  — константы скорости непроводящих и проводящих ионных пар, соответственно) либо мало отличается от единицы, либо его величина становится меньше единицы, если тенденция уменьшения этого отношения продолжается при переходе от этанола к высшим спиртам. В первом случае экспериментально измеряемая величина  $k$  для последних, при больших концентрациях  $HCl$ , соответствует одновременно обоим состояниям ионных пар ( $k = k_{nc} = k_c$ ). Во втором случае оно соответствует константе скорости для проводящего состояния ионных пар ( $k = k_c$ ).

Наряду с сопоставлением кондуктометрических и кинетических данных, можно также попытаться определить зависимость наблюдаемой константы скорости  $k$  от концентрации ионных пар, вычисленной исходя только из кинетических данных. Равновесие диссоциации ионных пар отражается схемой:



Константа диссоциации ионных пар  $K$  дается выражением:

$$K = \frac{[ROH_2^+][Cl^-]}{[ROH_2^+ Cl^-]} \quad (2)$$

Зависимость наблюдаемой константы  $k$  от степени диссоциации ( $\alpha$ ) ионных пар выражается соотношением:

$$k = k_0(1 - \alpha), \quad (3)$$

где  $k_0$  — константа скорости превращения ионных пар.

Считая, что концентрация воды в системе пренебрежимо мала, можно написать:

$$[\text{ROH}_2^+] = [\text{Cl}^-] = \alpha [\text{HCl}] \quad (4)$$

Обозначая аналитическую концентрацию HCl через  $[\text{HCl}]_0$ , доли свободных ионов и ионных пар даются, соответственно, выражениями:

$$\alpha = \frac{[\text{ROH}_2^+]}{[\text{HCl}]_0} \quad (5)$$

$$1 - \alpha = \frac{[\text{ROH}_2^+\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]_0} \quad (6)$$

Уравнение материального баланса для HCl имеет вид:

$$[\text{HCl}]_0 = [\text{Cl}^-] + [\text{ROH}_2^+\text{Cl}^-] \quad (7)$$

Подставляя соответствующие величины в выражение (2) и проделав нужные преобразования, можно прийти к уравнению:

$$k = k_0 - \sqrt{k k_0} \sqrt{\frac{k}{[\text{HCl}]_0}}, \quad (8)$$

требующего соблюдения линейности в координатах  $k$  и  $\sqrt{\frac{k}{[\text{HCl}]_0}}$ .

Результаты обработки экспериментальных данных, согласно уравнению (8), для растворов HCl в метаноле ( $[\text{HCl}] = 0,9 \cdot 10^{-3} - 3,6$  моль/л), этаноле ( $[\text{HCl}] = 0,2 \cdot 10^{-3} - 2,3$  моль/л), 1-пропаноле ( $[\text{HCl}] = 0,14 \cdot 10^{-2} - 1,4$  моль/л) и 2-метил-1-пропаноле ( $[\text{HCl}] = 1,9 \cdot 10^{-3} - 1,35$  моль/л) представлены на рисунках 1 и 2. Исходные данные для метанола, этанола и 1-пропанола опубликованы ранее<sup>1,2</sup>, а для 2-метил-1-пропанола взяты из табл. I.

Как видно из этих рисунков, уравнение (8) соблюдается в случае 1-пропанола при 110°C и 2-метил-1-пропанола при 85°C. В случае метанола при 80°C (начиная от  $[\text{HCl}] \approx 0,4$  моль/л и этанола при 100°C ( $[\text{HCl}] \approx 0,5$  моль/л) наблюдается откло-

нения от указанной линейной зависимости, отражающие изменение относительных весов реакции с участием ионных пар в проводящем и непроводящем состояниях<sup>1</sup>. Как и следовало ожидать, максимальные отклонения наблюдаются для метанола.

Сопоставление полученных величин с результатами из работы<sup>2</sup> представлено в таблице 3.

Полученные результаты еще раз подтверждают, что в исследуемой реакции алифатических насыщенных спиртов с HCl скорость реакции действительно лимитируется дегидратацией ионных пар, т.е. активированный комплекс должен иметь структуру, близкую к ионной паре. Не вызывает также сомнения, что в реакции участвуют ионные пары двух типов<sup>1</sup>.

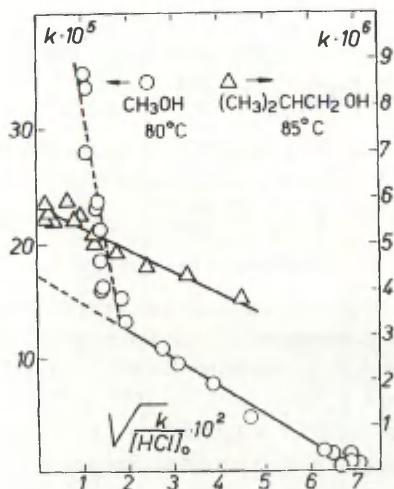


Рис. I. Зависимость в координатах уравнения (8) для растворов HCl в метаноле и 2-метил-1-пропаноле.



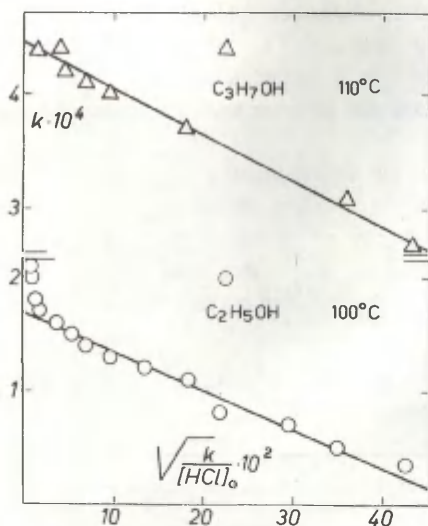


Рис.2. Зависимость в координатах уравнения (8) для растворов HCl в этаноле и 1-пропанолe.

Таблица 3

Результаты обработки данных по уравнению (8).  $r$  — корреляционный коэффициент,  $s$  — стандартное отклонение.

ROH	$k_0$	$r$	$s$	$k_0^*$
CH <sub>3</sub> OH 80°C	$(1,71 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	0,993	0,60	$(2,47 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 100°C	$(1,67 \pm 0,00) \cdot 10^{-4}$	0,989	0,07	$(1,87 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH 110°C	$(4,43 \pm 0,00) \cdot 10^{-4}$	0,996	0,06	$(4,59 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH 85°C	$(5,82 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	0,947	0,22	$(7,39 \pm 0,30) \cdot 10^{-6}$

\* Вычислено исходя из зависимости  $k$  от  $\lambda$  (см. сообщение<sup>2</sup>).

Следовательно, за исключением реакций с метанолом и этанолом, при больших концентрациях  $\text{HCl}$  ( $[\text{HCl}] \approx 1,5$  моль/л) наблюдаемые константы скорости  $k$  могут быть считаться характеристиками ионных пар в проводящем состоянии и использоваться при сопоставлении реакционной способности различных спиртов.

В случае метанола из наблюдаемого значения  $k$  можно вычислить  $k_c$ . Поскольку константа диссоциации ионных пар  $K$  для метанола слабо зависит от температуры<sup>2</sup>, расчет был сделан на основе отношения  $k_{nc}/k_c$  при температуре  $80^\circ\text{C}$  и соответствующие данные представлены в таблице 4.

Таблица 4

Значения  $\lg k$  (из работ<sup>3</sup>),  $\lg k_c$  и  $\lg k_{nc}$  для скорости реакции метанола с  $\text{HCl}$ .

Темп. $^\circ\text{C}$	$\lg k$	$\lg k_c$	$\lg k_{nc}$
110	-2,50	-2,80	-2,20
120	-2,20	-2,55	-1,89
130	-1,88	-2,18	-1,58

Для этанола  $K$  заметно падает при повышении температуры<sup>2</sup>. При определении  $k_c^{120^\circ}$  из кинетических данных в интервале концентраций  $\text{HCl}$  от 0,03 до 2,3 моль/л не наблюдалось отклонения от линейности в координатах  $k \div \sqrt{\frac{k}{[\text{HCl}]}}$  и значение  $\lg k_c^{120^\circ} = -2,97$ , близко наблюдаемому значению  $\lg k^{120^\circ} = -2,95$ , что согласуется со сделанным предположением.

На рис.3 указанные величины  $\lg k$  при  $120^\circ\text{C}$  для шести спиртов  $\text{ROH}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ ) отложены относительно величин  $\sigma^*$  для заместителей  $R$ . Как видно, общая для всех заместителей линейность отсутствует.

С другой стороны, соблюдается удовлетворительная линейность между величинами  $\lg k$  и стерическими постоянными  $E_s$ .

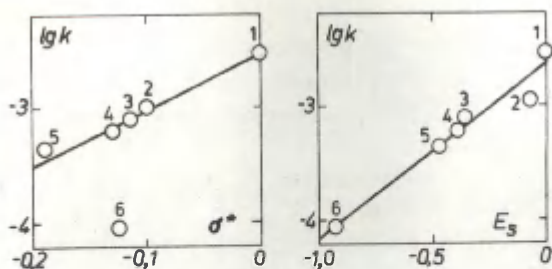


Рис. 3 и 4. Зависимость  $\lg k$  для реакции спиртов с  $\text{HCl}$  при температуре  $120^\circ\text{C}$  от индукционных констант Тафта  $\sigma^*$  (рис.3) и от стерических постоянных  $E_s$  (рис.4).

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 1 - $\text{CH}_3\text{OH}$          | 4 - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$         |
| 2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 5 - $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$            |
| 3 - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | 6 - $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ |

заместителей  $R$ , в соответствии с уравнением:

$$\lg k = \lg k^0 + \sigma^* E_s \quad (9)$$

Результаты регрессионной обработки согласно уравнению (9) представлены в табл.5 и на рис.4.

Таблица 5

Результаты регрессионной обработки данных согласно уравнению (9).

Темп. $^\circ\text{C}$	$\lg k^0$	$\sigma^*$	$r$	$s$
110	$-2,97 \pm 0,11$	$1,41 \pm 0,22$	0,952	0,17
120	$-2,66 \pm 0,77$	$1,45 \pm 0,16$	0,977	0,12
130	$-2,32 \pm 0,07$	$1,60 \pm 0,15$	0,983	0,11

\* Значения индукционных и стерических постоянных взяты из<sup>8</sup>, значение  $\lg k^0$  для метанола из табл.4, а для остальных спиртов из сообщения<sup>3</sup>.

Использование стерических постоянных  $E_s^o$  вместо  $E_s$  ведет к ухудшению показателей корреляции (при  $120^\circ\text{C}$   $r = 0,964$ ;  $s = 0,17$ )<sup>9</sup>, в основном, из-за выпадения точки для  $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

Соблюдение зависимости (9) делает весьма правдоподобным, что эффект заместителей  $R$  в молекуле спирта  $\text{RON}$  имеет для изучаемой реакции стерическую природу. Это согласуется с представлениями о том, что скорость лимитируется нуклеофильной атакой со стороны иона  $\text{Cl}^-$ , входящего в состав ионной пары, совместно с  $\text{RON}_2^+$ . В этом смысле изучаемая реакция может быть отнесена к типу  $A_{\text{Alk}}^2$ .

От зависимости (9) явно отклоняется точка для 2-метил-2-пропанола. Ожидаемое значение, при условии соблюдения зависимости  $\lg k$  от  $E_s$ , равно  $\lg k \approx -5$ . Судя по значениям  $\lg k$  рассчитанного из величин  $A$  и  $E$ , приведенных Цветковой<sup>4</sup> ( $\lg k^{120^\circ} = -2,4$ ) и Саволайненом<sup>10</sup> ( $\lg k^{120^\circ} = -1,6$ ) названный спирт реагирует значительно быстрее, чем это следует из уравнения (9).

Правда, значения  $\lg k$  по данным указанных двух авторов заметно различаются. Однако, Беннет и Рейнольдс<sup>11</sup> также отмечают, что  $\text{HBr}$  реагирует с 2-метил-2-пропанолом в сто раз быстрее, чем с метанолом.

Очевидно, в этом случае имеет место изменение механизма реакции.

Наконец, следует подчеркнуть, что в данной реакции эффект заместителя  $B$  в реагенте  $\text{RON}_2^+ \text{Cl}^-$  неотличим от его эффект в составе молекулы растворителя  $\text{RON}$ .

#### Л и т е р а т у р а.

1. В.А.Пальм, А.О.Кыргесаар, Реакц.способн.орг.соедин., II, №2(40), 519 (1974).
2. А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., II, №1(39), 145 (1974).
3. А.О.Кыргесаар, В.Г.Тимотхеус, В.А.Пальм, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, I, 265.
4. В.И.Цветкова, А.П.Фирсов, Н.М.Чирков, Ж.Физ.Хим., 34, №9 2066 (1960).

5. В.А.Палъм, М.М.Карельсон, Реакц.способн.орган.соедин.,  
II, №1(39), 263 (1974).
6. J.Celeda, Sbornik Vysoke Skoly Chem. Technol., Praise,  
B11, 5 (1967).
7. H.Goldschmidt, Z. Physik. Chem., 124, 23 (1926).
8. "Справочник химика", III Изд. "Химия", Москва, 1964.
9. В.А.Палъм, Основы количественной теории орг. реакций,  
"Химия", 1967, стр.302.
10. M.Savolainen, E.Tommila, E.Lindqvist, Ann.Acad.Scient.  
Fennic., A148, 3, (1969).
11. G.M.Bennett, F.M.Reynolds, J.Chem.Soc., 1935. 131.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА. I. УТОЧНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ  
ПАРАМЕТРОВ И СХЕМЫ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

М.П.Хырак, В.А.Пальм, У.И.Соогенбитс

Тартуский государственный университет,  
кафедра органической химии, ЭССР. гор. Тарту

Поступило 22 ноября 1974 г.

Уточнены и дополнены экспериментальные данные о кинетике образования магнийорганических соединений. Подтверждено, что после индукционного периода скорость реакции образования реактива Гриньяра в эфирах пропорциональна концентрации галогенида, концентрации эфира и поверхности магния в первой степени, и суммарный порядок реакции равен трем. Приведена уточненная схема для механизма реакции, представляющей из себя радикально-цепной процесс с двумя параллельными цепями.

В работе<sup>I</sup> нами были приведены результаты предварительных кинетических измерений, на основе которых обсуждались вопросы о кинетическом порядке и механизме реакции образования реактива Гриньяра. В данной работе вышеуказанные проблемы обсуждаются на основе более обширного экспериментального материала.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир (для наркоза) и тетрагидрофуран (для анализа) освобождали от перекисей, обесцвечивали и подвергали фракционированию в атмосфере азота. Бензол (хч. без тиофена), н-гексан ("ч"), н-бромистый бутил ("ч"), бромбензол



("ч"), очищали, высушивали и фракционировали.<sup>2,3</sup> Магний. стружки (Schering-Kahlbaum A.G. Berlin) —измельченные стружки магния просеивались и отбиралась ситовая фракция № 0,5, промывались разбавленной соляной кислотой, дистиллированной водой до исчезновения иона хлора, спиртом, быстро высушивались при 100° и полученные блестящие стружки сохранялись в атмосфере сухого азота.

Кинетика реакции образования магнийорганического соединения измерялась по выделению тепла в ходе реакции, с использованием разработанной нами термографической методики, описанной ранее.<sup>1,4</sup> Температура в реакционной колбе измерялась при помощи термосопротивления МТ-54, для записи термограмм использовался электронный линейный компенсационный самописец типа ПС-1 или ЕЗ-8.

Эффективные (суммарные) константы скорости рассчитывались тремя способами.

1) Согласно кинетическому уравнению для реакции I го порядка, с использованием всей протяженности кинетической кривой:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{\Delta T_0^\infty}{\Delta T_0^\infty - \Delta T_0} \quad [\text{сек}^{-1}] \quad (1)$$

2) В термическом максимуме реакции, где скорость выделения тепла, пропорциональная скорости реакции, равна скорости отвода тепла за счет охлаждения:

$$\rho \Delta T_{\max} = k(\Delta T_{0\max} - \Delta T_{\max})$$

откуда

$$k = \frac{\rho \Delta T_{\max}}{(\Delta T_0^\infty - \Delta T_{0\max})} [\text{сек}^{-1}] \quad (2)$$

3) По дифференциальному методу Рудакова:<sup>5</sup>

$$k = \frac{\Delta \left[ \lg \frac{\Delta T_0}{\Delta t} \right] \cdot 2,3}{\Delta t} [\text{сек}^{-1}] \quad (3)$$

где  $t$  время в секундах,  $\Delta T_0^N$  - интегральная разность температур между содержимым колбы и термостатом к концу реакции,  $\Delta T_0$  - интегральная разность температур в момент времени  $t$ ,  $\Delta T_{\max}$  - интегральная разность температур в термическом максимуме,  $\Delta T_{\max}$  - разность температур между содержимым колбы и термостатом в термическом максимуме,  $\beta$  - коэффициент охлаждения в секундах.

Полученные таким образом значения  $k$  равны сумме констант скорости всех параллельно протекающих процессов первого порядка. Константа скорости образования магнийорганического соединения  $k_1$  может быть рассчитана согласно формуле:

$$k_1 = X_N \cdot k / 100 \quad (4)$$

где  $X_N$  - выход (в %) магнийорганического соединения.

Кинетические измерения проводились при условии элиминирования индукционного периода,<sup>6,1</sup> выход реактива Гриньяра определялся по методу Гильмана.<sup>7</sup>

Экспериментальные данные приведены в таблицах I - 4.

Мономолекулярные константы скорости практически не зависят от исходной концентрации галогенида, что иллюстрируется данными в таблице I.

Нами была дополнительно изучена также зависимость между скоростью реакции *n*-бутилбромида и бромбензола с магнием от величины поверхности магния, которая принималась пропорциональной взятой навеске магния. Соответствующие данные приведены в таблице 2.

Кинетика образования *n*-бутилмагнийбромида была измерена также в смесях диэтилового эфира с инертными растворителями. В качестве последних использовались бензол и *n*-гексан.

Результаты этих кинетических измерений приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица I

Результаты кинетических измерений при различных исходных концентрациях галогенида. Растворитель - этиловый эфир, объем растворителя 40 мл, навеска магния 1,5 г. Температура термостата 20°C. Константы скорости  $k$  вычислены по мономолекулярному закону согласно формуле (I) и  $k_1$  - согласно формуле (4)

Галогенид	Исходная концентрация галогенида моль/л	Выход магнийорг. соед. %	$k \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$
$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	0,1	92	1,85	1,70
"	0,2	90	1,87	1,68
"	0,5	90	1,89	1,70
"	1,0	88	1,90	1,68
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0,2	98	1,04	1,02
"	0,48	98	1,06	1,05

Таблица 2

Зависимость скорости реакции от количества металлического магния. Температура термостата 20°C, объем раствора 40 мл, исходная концентрация галогенида 0,2 моль/л. Индукционный период элиминирован

Магний в г (г)	Избыток магния	Выход реактива Гриньяра	$k \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$ /форм. (I)/	$k \cdot 10^2$ /г	$k_1 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$ /форм. (4)/	$k_1 \cdot 10^2$ /г
1	2	3	4	5	6	7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ в тетрагидрофуране						
0,75	4,4	96	0,54	0,72	0,52	0,69
			0,52	0,69	0,50	0,66
1,5	8,8	98	$1,13 \pm 0,03$	0,75	$1,11 \pm 0,03$	0,74
3,0	17,6	97	2,06	0,68	2,00	0,66
			1,96	0,65	1,90	0,63
			1,98	0,66	1,94	0,65
4,5	26,4	98	2,90	0,65	2,85	0,63
			2,95	0,66	2,90	0,65

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7
6,0	35,2	99	2,85		2,83	
			2,88		2,85	
9,0	52,8	98	2,85		2,79	
н-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br в этиловом эфире						
0,75	4,4	80	0,90	1,20	0,72	0,95
			0,97	1,30	0,77	1,02
1,50	8,8	90	1,87±0,06	1,25	1,68±0,06	1,12
3,0	17,6	92	3,60	1,20	3,30	1,10
4,5	26,4	91	4,95	1,10	4,50	1,10
			5,00	1,11	4,55	1,10
9,0	52,8	89	5,05		4,50	
10,5	61,5	90	4,95		4,27	

Таблица 3

Константы скорости для реакции н-бутилбромида с магнием в смеси диэтилового эфира с бензолом. Температура термостата 20°C, объем раствора 40 мл, навеска магния 1,5 г, исходная концентрация галогенида 0,2 моль/литр. Индукционный период элиминирован. N<sub>э</sub> - молярная доля эфира

N <sub>э</sub>	Выход реактива Гриньяра	k · 10 <sup>2</sup> сек <sup>-1</sup> (форм. 1)	k <sub>1</sub> · 10 <sup>2</sup> сек <sup>-1</sup> (форм. 4)	$\frac{k_1 \cdot 10^2}{N_{э}}$
1	90	1,87	1,68	1,68
0,5	50	1,60	0,80	1,60
0,2	50	0,60	0,30	1,52
0,1	43	0,35	0,15	1,50

Таблица 4

Константы скорости для реакции н-бутилбромид с магнием в системе этиловый эфир – н-гексан. Температура термостата 20°C, объем раствора 40 мл, навеска магния 1,5 г, исходная концентрация галогенида 0,2 моль/л. Индукционный период элиминирован.  $N_2$  – молярная доля эфира

$N_2$	% выхода реактива	$k \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1} / \text{форм. (I)}$	$k_1 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1} / \text{форм. (4)}$	$\frac{k \cdot 10^2}{N_2}$	$\frac{k_1 \cdot 10^2}{N_2}$
I	90	$1,87 \pm 0,06$	$1,68 \pm 0,06$	1,87	1,68
0,5	84	1,00	0,84	2,00	1,68
0,25	88	0,44	0,39	1,76	1,56

## Обсуждение результатов

Полученные результаты в основном подтверждают вывод о том, что порядок наблюдаемой реакции равен трем.<sup>I</sup>

Из приведенных данных видно (рис. I), что величины псевдомомолекулярных констант  $k_1$  (реакция образования магний-органического соединения) пропорциональны величине навески (г) магния вплоть до 26-кратного избытка последнего. При дальнейшем увеличении навески магния мономолекулярная константа скорости остается постоянной как в среде диэтилового эфира, так и в тетрагидрофуране.

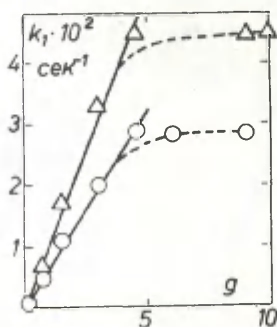


Рис. I.

Зависимость константы скорости образования магнийорганического соединения от величины навески металлического магния (г)

$\Delta$  –  $\text{н-С}_4\text{Н}_9\text{Вr}$  в ДЭЭ

$\circ$  –  $\text{С}_6\text{Н}_5\text{Вr}$  в ТГФ

Таблица 5

Результаты регрессионной обработки данных по уравнению (5)

Система	$a_0$	$a_1$	$r$	$s$	$n$
$k$					
$C_6H_5Br$ в ТГФ	$0,095 \pm 0,041$	$0,632 \pm 0,014$	0,998	0,055	8
$n-C_4H_9Br$ в ДЭЭ	$0,189 \pm 0,089$	$1,077 \pm 0,030$	0,998	0,117	6
$k_1$					
$C_6H_5Br$ в ТГФ	$0,080 \pm 0,041$	$0,622 \pm 0,014$	0,998	0,055	8
$n-C_4H_9Br$ в ДЭЭ	$0,072 \pm 0,017$	$1,005 \pm 0,036$	0,997	0,141	6

В таблице 5 приведены результаты обработки, методом наименьших квадратов, экспериментальных данных согласно уравнению (5):

$$k = a_0 + a_1 g \quad (5)$$

Полученные в этой работе экспериментальные данные подтверждают также независимость константы скорости первого порядка от начальной концентрации галогенида (табл. I). Зависимости константы скорости для *n*-бутилбромида от концентрации эфира в смесях эфира с бензолом и *n*-гексаном проиллюстрированы рисунком 2. В обоих случаях соблюдается пропорциональность между величиной  $k_1$  и молярной долей ДЭЭ ( $N_{ДЭЭ}$ ) в смешанном растворителе. Такая же зависимость наблюдается для величины  $k$  в смесях ДЭЭ с гексаном.

Параметры соответствующих линейных регрессий по уравнению:

$$k = b_0 + b_1 N_{ДЭЭ} \quad (6)$$

приведены в таблице 6.



Таблица 6

Результаты регрессионной обработки данных по уравнению (6)

Система	$b_0$	$b_1$	$r$	$s$	$n$
$k$					
ДЭЭ н-гексан	$0,05 \pm 0,081$	$1,882 \pm 0,123$	0,997	0,066	3
$k_1$					
ДЭЭ н-гексан	$0,030 \pm 0,019$	$1,714 \pm 0,029$	0,999	0,016	3
ДЭЭ бензол	$0,035 \pm 0,014$	$1,707 \pm 0,026$	0,999	0,018	4

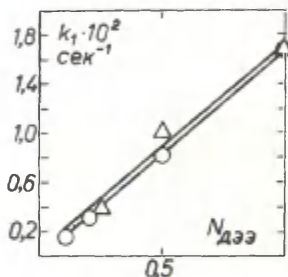


Рис. 2

Зависимость  $k_1$  для реакции н-бутилбромида с магнием от молярной доли диэтилового эфира ( $N_{ДЭЭ}$ ) в смеси диэтилового эфира с бензолом (0) и с н-гексаном ( $\Delta$ ).

Считая значения  $N_{ДЭЭ}$  в достаточно хорошем приближении пропорциональными молярной концентрации ДЭЭ в исследованных бинарных смесях, можно указанные пропорциональности рассматривать в качестве свидетельства о порядке реакции по отношению к ДЭЭ, равном единице.

Таким образом, полученные нами дополнительные экспериментальные данные еще раз подтверждают, что суммарный порядок реакции равен трем и скорость реакции  $V$  может быть представлена следующим выражением:

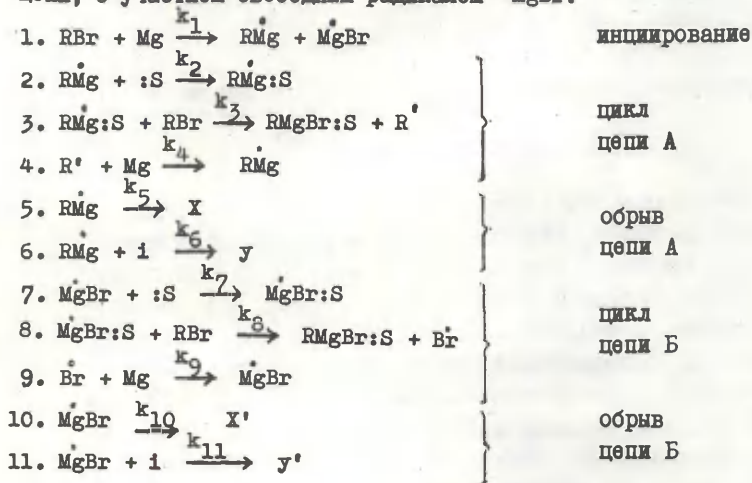
$$V = k_{II} S_{Mg} W_{DZ} [RNaI], \quad (7)$$

где  $k_{II}$  — "истинная" константа скорости третьего порядка,  $S_{Mg}$  — эффективная поверхность магния.

Выражение (7) не применимо для описания скорости реакции во время индукционного периода и при большом избытке магния.

В работе<sup>I</sup> нами был предложен свободнорадикальный механизм реакции, из которого вытекал также вышеуказанный третий порядок реакции. Кстати, прямые доказательства того, что при образовании магнийорганических соединений возникают радикальные промежуточные соединения, приведены только в недавних работах Бодевца и др.<sup>8,9</sup>

Согласно предложенной нами ранее схеме<sup>I</sup>, в стадии зарождения цепи, образуются две активные частицы свободных радикалов —  $\dot{R}Mg$  и  $MgBr\cdot$ , а продолжение цепи происходит только с участием одной из них. На приводимой ниже уточненной схеме показан также возможный параллельный путь продолжения цепи, с участием свободным радикалом  $MgBr\cdot$ :



Через  $s$  обозначен растворитель, обладающий основными свойствами, через  $i$  — ингибитор, обуславливающий исчезновение свободных радикалов.

Принимая свободные радикалы за высокоактивные промежуточные частицы, можно считать их концентрацию практически на всем протяжении процесса стационарной, т.е. приравнять скорость зарождения цепей скорости их обрыва.

Исходя из предположения о стационарности, скорость реакции дается выражением:

$$v = \left( \frac{k_2}{k_5 + k_6 [i]} + \frac{k_7}{k_{10} + k_{11} [i]} \right) k_1 [RBr] [S] S_{Mg} \quad (8)$$

При значительных концентрациях ингибитора выполняются неравенства  $(k_5 + k_6 [i]) \gg k_2$  и  $(k_{10} + k_{11} [i]) \gg k_7$ , что приводит к практически нулевой скорости реакции во время индукционного периода. После расходования, за счет реакций 6 и II, всей примеси ингибитора  $k_6 [i] \approx k_{11} [i] \approx 0$  и скорость реакции описывается уравнением:

$$v = \left( \frac{k_2}{k_5} + \frac{k_7}{k_{10}} \right) k_1 [RBr] [S] S_{Mg} \quad (9)$$

Это уравнение неотличимо от уравнения (7), так как

$$k_{III} = \left( \frac{k_2}{k_5} + \frac{k_7}{k_{10}} \right) k_1$$

На приведенной схеме для механизма реакции отражен радикально-цепной механизм с двумя параллельными цепями (А и Б). Реакция I инициирует обе эти цепи. В этой стадии образуются свободные радикалы  $R\dot{M}g$  и  $MgBr\cdot$ . Оба они могут участвовать в развитии соответствующих цепей — А и Б. Реакции 2.—4. представляют цикл цепи А, реакции 7.—9. — цикл цепи Б. Реакции обрыва цепи 5 и 10 изображены схематически, без указания реагента, взаимодействующего со свободным радикалом. Реакция 6 и II представляют обрыв цепей, в результате взаимодействия с активным ингибитором  $[i]$ .

Заметим, что после прореагирования ингибитора, при

достаточно большой скорости реакции IO, подавляется цикл Б. То же самое относится к скорости реакции 5 и цепи А.

В первом случае:  $k_{III} = \frac{k_2}{k_5} k_1$ ,

во втором:  $k_{III} = \frac{k_7}{k_{10}} = k_1$ .

Отношения  $k_2/k_5$  и  $k_7/k_{10}$  представляют собой отношения скоростей продолжения и обрыва цепей т.е. равны длинам соответствующих цепей. Константа скорости суммарной реакции ( $k_{III}$ ) равна произведению константы скорости ( $k_1$ ) зарождения цепей на сумму длин цепей, что характерно для неразветвленных цепных реакций.

Особое значение в приведенной схеме отведено растворителю S: . Он переводит в реакционноспособное состояние радикалы  $R\dot{M}g:S$  или  $MgBr:S$ , образующиеся на поверхности магния. Комплексы  $R\dot{M}g:S$  или  $MgBr:S$  легко реагируют с алкилгалогенидом, в то же время практически не принимая участия в реакциях обрыва цепей, т.е.  $v_2=v_3$  и  $v_7=v_8$ . Кроме того, растворитель S: удерживает в растворенном состоянии образующийся реактив Гриньяра  $RMgBr:S$ .

Если предположить, что в реакциях обрыва цепей принимают значимое участие также комплексы  $R\dot{M}g:S$  или  $MgBr:S$ , то для скорости реакции образования реактива Гриньяра получается более сложное выражение, а вышеуказанный суммарный третий порядок (первый по бромиду, по растворителю и по магнию) не должен иметь место.

### Л и т е р а т у р а

1. В.А.Пальм, М.П.Хырак, ДАН СССР, 130(6), 1260 (1960).
2. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик. Э.Тупс, Органические растворители, Москва, 1958.
3. Organikum, VEB Deutsches Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962, 594.
4. М.П.Хырак, В.А.Пальм, Труды по химии и химической технологии, (Горький) 1961(I), 189.

5. Е.С.Рудаков, АН СССР, Кинетика и катализ, том I, вып.2, 177 (1960).
6. F.Gzinski, M.Kilpatrick, J.Org.Chem., 5, 264 (1940).
7. H.Gilman, C.H.Meyers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 45, 314 (1926).
8. H.Bodewitz, C.Blomberg, F.Bickelhaupt, Tetrah.Letters, 4, 281 (1972).
9. H.Bodewitz, C.Blomberg, F.Bickelhaupt, Tetrahedron, 29, 719 (1973).

# КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ РЕАКТИВА ГРИНЬЕРА. 2. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ГАЛОГЕНИДА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.П.Хырак, В.А.Палым, У.И.Соогенбитс

Тартуский государственный университет,  
кафедра органической химии, ЭССР, г.Тарту

Поступило 22 ноября 1974 г.

Исследована кинетика реакции металлического магния с серией бромидов в некоторых основных растворителях. Установлено, что в среде диэтилового и дибутилового эфира влияние алкильных групп бромида на кинетику реакции определяется их стерическими постоянными  $E_s$ . В тетрагидрофуране скорость реакции практически не зависит от строения радикала  $R$  в  $RBr$ .

Исходя из предложенной схемы реакции, обсуждается влияние основного растворителя на кинетику реакции образования магнийорганических соединений. Высказано предположение, что в зависимости от природы растворителя, доминирует один из двух возможных путей продолжения цепи.

Кинетические данные о реакции образования магнийорганических соединений приведены в относительно небольшом количестве работ. Сюда относятся работы Кильпатрика<sup>1,2</sup> (реакция магния с  $C_2H_5Br$  в диэтиловом эфире), Маркова<sup>3</sup> (реакция магния с  $n-C_4H_9I$  в толуоле) и наши предыдущие сообщения<sup>4,5,II</sup> ( $CH_3Br$ ,  $C_2H_5Br$ ,  $n-C_4H_9Br$ ,  $n-C_4H_9Br$ , трет.- $C_4H_9Br$  в диэтиловом эфире и некоторые измерения в дибутиловом эфире и тетрагидрофуране).



Остальные работы посвящены исследованию кинетики реакции тонкой плёнки магния с парами алкилгалогенидов.<sup>6,7,8</sup>

Результаты полученные разными авторами, трудно сопоставимы, так как измерения производились не в одинаковых условиях. Отсутствуют также кинетические измерения в разных растворителях, за исключением наших публикаций.<sup>5,11</sup>

В настоящей работе нами продолжено исследование количественной зависимости констант скоростей как от строения алкилбромидов в серии бромидов, так и от растворителя.

### Экспериментальная часть

Применяемые галогениды (марки "ч") высушивали безводным хлористым кальцием и фракционировали.

Этиловый эфир, пропиловый эфир, бутиловый эфир и тетрагидрофуран освобождали от перекисей, обесцвечивались и подвергали фракционированию в атмосфере азота.<sup>9</sup> Диметоксиметан ("ч") и триэтилдами ("ч") обрабатывали твердым едким кали и перегоняли над металлическим натрием.

Метилбромид был синтезирован из метилового спирта и HBr.<sup>10</sup> Выделенный метилбромид пропускали через промывные склянки, наполненные раствором щелочи, конц. серной кислотой и  $\text{CaCl}_2$  и собирали в приёмник с соответствующим абсорбированным растворителем. Для кинетических измерений бралось определенное количество полученного таким образом раствора, которое добавлялось к чистому растворителю.



Магний (Schering-Kahlbaum) стружки, применяли очищенную ситовую фракцию № 0,5.<sup>11</sup>

Кинетика реакции образования магнийорганического соединения измерялась с использованием термографической методики, описанной ранее.<sup>12</sup>

Полученные результаты приведены в таблицах I и 2.

Таблица I

Константы скорости реакции образования реактива Гриньяра в диэтиловом и дибутиловом эфирах и в тетрагидрофуране ( $k$  — суммарная константа скорости,  $k_1$  — константа скорости образования реактива Гриньяра, вычисленные по мономолекулярному закону<sup>\*</sup>, (см. II). Температура термостата 20°C, объем раствора 40 мл, исходная концентрация галогенида 0,2 моль/л, навеска магния 1,5 г. Индукционный период элиминирован

Галогенид	$k \cdot 10^2$ сек <sup>-1</sup>				$k \cdot 10^2$ сек <sup>-1</sup>			
	ДЭЭ	ДБЭ	ТГФ	ДЭЭ	ДБЭ	ТГФ	ДБЭ	ТГФ
CH <sub>3</sub> Br	2,07±0,08	1,41±0,13	1,82±0,07	2,07±0,08	1,41±0,13	1,80±0,07	1,41±0,13	1,80±0,07
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	2,63±0,10	1,32±0,08	0,85±0,05	2,55±0,10	1,28±0,09	0,83±0,05	1,28±0,09	0,83±0,05
H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	2,11±0,08	1,30±0,07	0,91±0,05	1,94±0,08	1,07±0,07	0,86±0,09	1,07±0,07	0,86±0,09
ИЗО-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1,38±0,08	0,93±0,12	0,90±0,08	1,10±0,08	0,69±0,12	0,72±0,08	0,69±0,12	0,72±0,08
H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1,87±0,06	1,21±0,07	1,12±0,09	1,68±0,06	0,96±0,07	0,84±0,09	0,96±0,07	0,84±0,09
ИЗО-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1,16±0,05	0,90±0,08	1,03±0,05	0,98±0,05	0,58±0,08	0,78±0,05	0,58±0,08	0,78±0,05
ВТОР-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1,72±0,06	0,97±0,09	1,15±0,04	1,29±0,06	0,69±0,09	0,74±0,08	0,69±0,09	0,74±0,08
трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	0,77±0,10	-	-	0,19±0,40	-	-	-	-
H-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	1,77±0,09	-	-	1,57±0,09	-	-	-	-
 -CH <sub>2</sub> Br	1,65±0,13	-	1,02±0,08	1,27±0,13	-	0,76±0,08	-	0,76±0,08
 -Br	1,04±0,05	-	1,13±0,09	1,02±0,05	-	1,11±0,09	-	1,11±0,09

<sup>\*</sup> Константы скорости, вычисленные из температурного максимума и по методу Рудакова практически совпадают с приведенными в таблице

Таблица 2

Константы скорости и выходы магнийорганического соединения для реакции н-бутилбромид с магнием в различных растворителях. Температура термостата 20°C, объем раствора 40 мл, навеска магния 1,5 г, исходная концентрация н-бутилбромид 0,2 моль/л. Индукционный период элиминирован

Растворитель	$k \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$		$k_1 \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$		Выход магний-органического оседн. в %
	по мономот. закону II	из термич. маго. II	по мономот. закону II	из термич. маго. II	
н-Пропиловый эфир	$1,30 \pm 0,08$	$1,30 \pm 0,10$	$1,07 \pm 0,08$	$1,07 \pm 0,10$	82
Метилаль	$2,04 \pm 0,11$	$2,10 \pm 0,14$	$1,98 \pm 0,11$	$2,03 \pm 0,14$	97
Триэтиламин	$0,46 \pm 0,10$	$0,49 \pm 0,15$	$0,36 \pm 0,10$	$0,38 \pm 0,15$	78

## Обсуждение результатов

Результаты наших кинетических измерений показывают, что при данном наборе радикалов в алкил- и арилбромиде, суммарные константы скорости относительно мало зависят как от строения галогенида, так и от применяемого растворителя. В то же время выход реактива Гриньяра зависит от строения заместителя в бромиде, а также от состава растворителя, падая по мере разветвления углеводородного радикала и по мере уменьшения концентрации эфира в смесях с бензолом или гексаном.<sup>II</sup> В н-пропиловом и бутиловом эфирах или в их смесях с бензолом, образующийся реактив Гриньяра частично осаждается на поверхность магния, что тоже может привести к уменьшению как скорости реакции, так и выхода конечного продукта.

Суммарные константы скорости ( $k$ ) меняются в пределах

0,5 лог. ед., а константы скорости образования реактива Гриньяра ( $k_1$ )—в пределах 1,1 лог.ед., если в качестве растворителя используются ДЭЭ или ДБЭ. В случае ТГФ как  $k$ , так и  $k_1$  практически не зависят от радикала R в RBr.

Между величинами  $\lg k_1$  в ДЭЭ и в ДБЭ имеет место линейная зависимость с наклоном, практически не отличающимся от единицы (см.рис.1):

$$\lg k_1 (\text{ДЭЭ}) = 0,238 (\pm 0,019) + 0,991 (\pm 0,133) \lg k_1 (\text{ДБЭ}),$$

$$r = 0,957, \quad s = 0,048 \quad n = 7$$

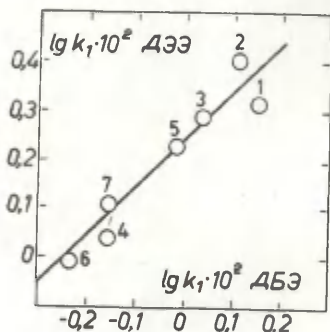


Рис. 1.

ЛСЭ для величин  $\lg k_1$  в ДЭЭ и ДБЭ

1-  $\text{CH}_3$ ; 2-  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3-  $\text{n-C}_3\text{H}_7$ ;

4-  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ; 5-  $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ;

6-  $\text{изо-C}_4\text{H}_9$ ; 7-  $\text{втор.-C}_4\text{H}_9$

однако такой линейности не наблюдается между величинами в ТГФ с одной стороны, и в ДЭЭ или ДБЭ, с другой стороны.

Из этого можно было бы заключить, что в ДЭЭ и ДБЭ образование реактива Гриньяра протекает по одной и той же схеме, а в ТГФ имеет место другой механизм реакции.

Рассмотрим теперь, наблюдается ли зависимость констант скоростей от индукционных и стерических постоянных углеводородных радикалов. Поскольку линейность между величинами  $\lg k$  ( $\lg k_1$ ) и  $\sigma^*$  практически отсутствует, остается проверить, не имеет ли место стерическое влияние заместителей.

На рис. 2 и 3 величины  $\lg k$  и  $\lg k_1$  для разных растворителей отложены относительно стерических постоянных  $\sigma^*$  для алкильных радикалов R в RBr.

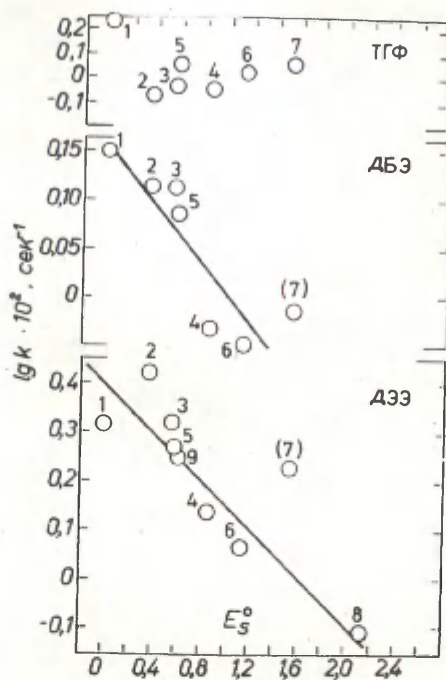


Рис. 2. Зависимость суммарной мономолекулярной константы скорости  $k$  в различных растворителях от стерических постоянных заместителей ( $E_s^\circ$ )

1-  $\text{CH}_3$ ; 2-  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3-  $\text{n-C}_3\text{H}_7$ ; 4-  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ;

5-  $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ; 6-  $\text{изо-C}_4\text{H}_9$ ; 7-  $\text{втор.-C}_4\text{H}_9$ ;

8-  $\text{трет.-C}_4\text{H}_9$ ; 9-  $\text{n-C}_5\text{H}_{11}$

ДЭЭ - диэтиловый эфир, ДБЭ - дибутиловый эфир;

ТГФ - тетрагидрофуран.

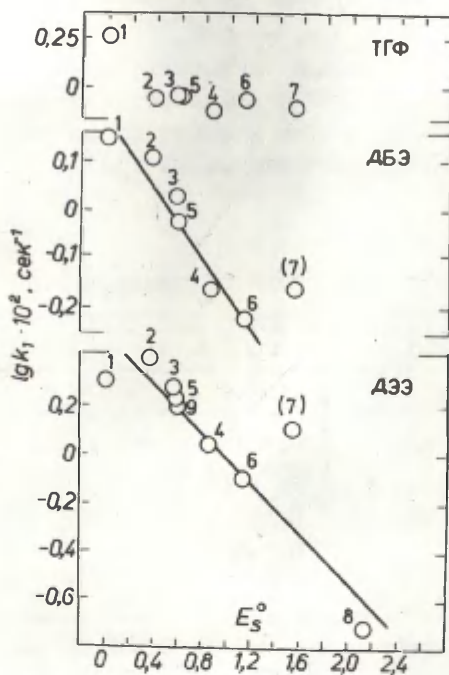


Рис. 3. Зависимость константы скорости ( $k_1$ ) образования магнийорганического соединения от стерических постоянных алкильных радикалов ( $E_s^\circ$ )

1-  $\text{CH}_3$ ; 2-  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3-  $\text{n-C}_3\text{H}_7$ ; 4-  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ;  
 5-  $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ; 6-  $\text{изо-C}_4\text{H}_9$ ; 7- втор.- $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  
 8- трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$ ; 9-  $\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ .

ДЭЭ - диэтиловый эфир; ДБЭ - дибутиловый эфир;

ТГФ - тетрагидрофуран.



Регрессионный анализ по уравнению

$$\lg k = \lg k_0 + \delta E^\circ_s \quad (1)$$

показывает, что в среде диэтилового эфира наблюдается линейная зависимость константы скорости от стерических постоянных радикалов  $R$  (без учета точки для втор.-бутильного радикала). Соответствующие данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты корреляции по уравнению (I)

Растворитель	$\lg k_0$	$\delta$	$r$	$s$	$n$
$\lg k$					
Диэтиловый эфир	0,398 $\pm 0,036$	0,246 $\pm 0,036$	0,937	0,064	8
Дибутиловый эфир	0,173 $\pm 0,026$	0,191 $\pm 0,039$	0,924	0,035	6
$\lg k_1$					
Диэтиловый эфир	0,498 $\pm 0,057$	0,528 $\pm 0,058$	0,965	0,100	8
Дибутиловый эфир	0,187 $\pm 0,028$	0,367 $\pm 0,041$	0,975	0,037	6

Из приведенных данных вытекает, что стерические препятствия алкильного радикала в бромиде замедляют данную реакцию в диэтиловом и дибутиловом эфирах. Такая корреляция, однако не обнаруживается в случае тетрагидрофурана. Из литературных данных известно, что ТТФ применяют в тех случаях, когда образование реактива Гриньяра в диэтиловом эфире не происходит. Причиной эффективности этого растворителя считают его большую основность (электронодонорность), по сравнению с этиловым эфиром.<sup>13</sup>

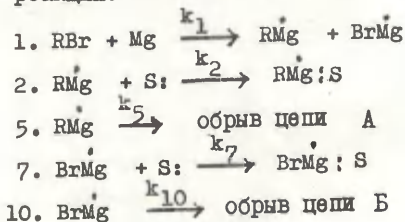
Наши экспериментальные данные показывают, что скорость

образования магнийорганического соединения в среде ТГФ практически не зависит от радикала в используемом бромиде. Это явление может быть объяснено исходя из схемы для механизма реакции, предложенной нами в предыдущем сообщении.<sup>II</sup>

В соответствии с этой схемой имеется два параллельных пути (А и Б на схеме<sup>II</sup>) для развития цепи. В одной из этих путей (А) развитие цепи инициируется радикалом  $\text{RMg}^\cdot$ ; в другой (Б) — радикалом  $\text{BrMg}^\cdot$ . Наблюдаемая тримолекулярная константа скорости для путей А и Б дается, соответственно, выражениями:

$$k_{\text{III}}(\text{A}) = \frac{k_1 k_2}{k_5} \quad k_{\text{III}}(\text{B}) = \frac{k_1 k_7}{k_{10}}$$

в которые входят константы скорости следующих элементарных реакций:



Как видно, величины  $k_7$  и  $k_{10}$  не могут зависеть от природы радикала R в RBr. Если предположить, что значение  $k_1$  практически не зависит от R, то величина  $k_{\text{III}}(\text{B})$  также не должна зависеть от природы радикала. В то же время величина  $k_{\text{III}}(\text{A})$  может зависеть от природы радикала, поскольку как  $k_2$ , так и  $k_5$  относятся к элементарным реакциям, в которых принимают участие свободные радикалы  $\text{RMg}^\cdot$ .

Остается предположить, что в ДЭЭ и ДБЭ доминирующим является путь развития цепи А, а в ТГФ — путь Б. Если это так, то выявляется весьма специфический механизм влияния растворителя на эффекты заместителей в реакции Гриньяра.

Для уточнения роли растворителя были измерены еще константы скорости образования магнийорганического соединения из н-бутилбромида в пропиловом эфире, диметоксиметане и триметилаmine.

Таблица 4

Реакция н-бутилбромида с магнием в разных растворителях: температура температуры 20°C, объем раствора 40 мл, исх. концентрация н-бутилбромида 0,2 моль/л. Изученный пенид алюминирован. К-суммарная константа скорости  $k_1$ -константа скорости образования магнийорганического соединения.

Растворитель	$k, 10^2 \text{ сек}^{-1}$	$k_1, 10^2 \text{ сек}^{-1}$	$\nu_{\text{в}}$ [17]	$\nu_{\text{в}}$ [18]	$g^{20}$ [9]	$\nu_D^{20}$ [9]	$\mu$ [9]
1. Диэтиловый эфир ДЭЭ	1,87	1,68	280	-2,4	4,35	1,3527	1,15
2. Дипропиловый эфир ДПЭ	1,30	1,07	279	-2,5	3,39	1,3803	1,18
3. Дибутиловый эфир ДБЭ	1,21	0,96	285	-2,8	3,06	1,3993	1,22
4. Тетрагидрофуран ТГФ	1,12	1,09	282	-0,9	7,39	1,4076	1,87
5. Диметоксиметан ДММ	2,04 (1,02) <sup>*</sup>	1,98 (0,99)	223	-1,8	2,7	1,3530	—
6. Триэтилмин ТЭМ	0,46	0,36	650	-4,4	2,42	1,4040	0,77

\* В качестве приближенной меры обобщенной основности В растворителя была выбрана величина  $\Delta \nu \text{ см}^{-1}$ , т.е. длинноволновый ответ частоты валентного колебания группы ОН в феноле в среде  $\text{CCl}_4$ , вызванной образованием водородной связи с данным основанием.

\*\* Учтена статистическая поправка, равная 0,5.

В таблице 4 сопоставлены константы скорости реакции н-бутилбромид с магнием в различных растворителях, характеризующие применяемые растворители.

Из сравнения данных в таблице 4 видно, что измеренные константы скорости мало отличаются друг от друга, хотя изученные нами растворители заметно отличаются значениями своих характеристик.

Очевидно, что в случае данной реакционной серии следует рассматривать растворитель не столько в качестве среды, сколько в качестве реагента. На это довольно однозначно указывает тот факт, что изучаемая реакция имеет первый кинетический порядок и по растворителю.<sup>11</sup>

Представляется весьма вероятным, что в данном случае скорость реакции зависит от реакционного центра растворителя, причём углеводородные радикалы у центрального атома не оказывают существенного влияния.

В качестве реакционного центра в молекулах ДЭЭ, ДБЭ, ДММ и ТГФ присутствует по одному атому кислорода. Молекула диметоксиметана (ДММ) представляет бидентатное основание,<sup>14</sup> поскольку содержит два атома кислорода. После введения соответствующей статистической поправки, полученное значение константы скорости для этого растворителя практически совпадает со значениями констант скоростей, измеренными в других эфирах.

В случае ТЭА в качестве реакционного центра выступает атом азота. По сравнению с эфирами, соответствующая константа скорости имеет меньшее значение. Однако, на основании этого факта нельзя делать однозначного вывода о влиянии основности реакционного центра на скорость реакции, поскольку следовало бы принять во внимание также возможность наличия стерических препятствий комплексообразованию с растворителем.

Приведенные серийные измерения скорости реакции н-бутилбромид с магнием произведены при неизменной величине навески магния (табл. 4). Поскольку исследуемая реакция имеет порядок по растворителю, то значения полученных констант скоростей следует делить на концентрацию растворителя

в моль/л. Результаты такого пересчета приведены в таблице 5. К существенным изменениям этот пересчет не приводит, так как молярные объемы примененных растворителей не слишком различаются. Тем не менее диапазоны изменения константы скорости, в зависимости от природы эфира, становятся еще более узкими.

Таблица 5

Учет порядка по растворителю для реакции н-бутилбромида с магнием в разных растворителях. Условия опыта приведены в пояснениях к табл. 4.

Растворитель*	Концентрация растворителя моль/л ( $C_s$ )	$k \cdot 10^2 \text{сек}^{-1}$ $C_s$	$k_1 \cdot 10^2 \text{сек}^{-1}$ $C_s$
ДЭЭ	9,62	0,194	0,174
ДПЭ	7,85	0,166	0,138
ДБЭ	5,92	0,205	0,163
ДММ**	8,15	0,125	0,121
ТГФ	12,30	0,091	0,089
ТЭА	7,12	0,064	0,051

\*ДЭЭ - диэтиловый эфир, ДПЭ - дипропиловый эфир, ДБЭ - дибутиловый эфир, ДММ - диметоксиметан, ТГФ - тетрагидрофуран, ТЭА - триэтиламин

\*\*учтена статистическая поправка, равная 0,5.

Одним из факторов, влияющих на константу скорости, может быть растворимость магниорганического соединения в соответствующем растворителе. Можно полагать, что чем больше эта растворимость, тем легче переходят в раствор также свободные радикалы  $RMg$  и  $BrMg$ .

К сожалению, в литературе имеется крайне мало данных о растворимости магниорганических соединений. В работе Амлена<sup>15</sup> приведена растворимость этилмагнийбромида в некоторых растворителях (см. табл. 6).



Из работ Эшби<sup>16</sup> и по нашим экспериментальным данным магнийорганические соединения практически не растворимы в триэтиламине.

Можно допустить, что растворимость н-бутилмагнийбромида в приведенных растворителях аналогична наблюдаемой для этилмагнийбромида.

Таблица 6

Растворимость этилмагнийбромида в некоторых растворителях по<sup>15</sup>

Растворитель	Растворимость $n$ $n = \frac{[\text{EtMgBr}]}{[\text{растворитель}]}$
Бензол	н.р
Толуол	н.р
Анизол	<0,03
Изо-ДПЭ	0,14
ДЭЭ	0,71
ДБЭ	0,92
ТГФ	0,12
Пиридин	0,00

Если это так, то имеет место некоторая симбатность между величиной константой скорости образования н-бутилмагнийбромида и его растворимостью в соответствующем растворителе. Трудно сказать, следует ли придавать этому какое либо определенное значение, или нет.

#### Л и т е р а т у р а

1. M.Kilpatrick, H.Simons, J.Org.Chem., 2, 459 (1938).
2. F.Gzernski, M.Kilpatrick, J.Org.Chem., 5, 264 (1940).
3. P.I.Markov, P.D.Peschew, Compt.rend. de l'acad. Bulgare des Sciens, 14 (2), 175 (1961).



4. В.А.Пальм, М.П.Хырак, ДАН СССР 130(6), 1260 (1960).
5. М.П.Хырак, Реакц. способн. орган. соедин., I(1), 120 (1964).
6. В.А.Пушунов, А.П.Ауров, ЖФХ, 25, (1), 13 (1951).
7. В.А.Пушунов, А.П.Ауров, В.А.Горинов, ДАН СССР, 68, (5), 875 (1949).
8. Y. Gault, Tetrahedron Letters, 1966 (1), 67.
9. А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Москва, 1958.
10. Ю.К.Юрьев, Практические работы по органической химии, вып. III, Изд. Московского ун-ва. 1961, 221.
11. М.П.Хырак, В.А.Пальм, У.И.Соогенбитс, этот выпуск, стр. 705
12. М.П.Хырак, В.А.Пальм, Труды по химии и химической технологии (Горький), 1961(1), 189.
13. П.Посон, Химия металлорганических соединений, Изд. "Мир", Москва, 1970, стр. 41.
14. Е.Т.Скоробогатько, Е.Я.Горенбейн, ЖОХ, 39, 2383 (1969).
15. R. Namelin Theses présentées a la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur, 1961.
16. E. C. Ashby, J. Am. Chem. Soc., 87, 2509 (1965).
17. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц. способн. орган. соедин., II, вып. I(39), 127 (1974).
18. Ю.Коппель, С.Вайга, А.Туулметс, Реакц. способн. орган. соедин., 7, вып. 3(25), 898 (1970).

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА. 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕР-  
НОСТЕЙ ДЛЯ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА

М. П. Хырак, У. И. Соогенбитс

Тартуский государственный университет,  
кафедра органической химии, ЭССР, г. Тарту

Поступило 25 ноября 1974 г.

Изучена зависимость индукционного периода реакции образования магнийорганических соединений от добавок перекиси эфира и  $H_2O$ . Установлены эмпирические закономерности зависимости индукционного периода от содержания указанных ингибирующих добавок.

При образовании реактива Гриньяра, заметная реакция металлического магния с органическим галогенидом обычно начинается не сразу, а через определенный промежуток времени. Продолжительность этого индукционного периода может быть изменена путем добавки разных катализаторов или ингибиторов. В качестве катализаторов чаще всего применяются металлический йод,  $MgHal_2$  и сам реактив Гриньяра. Наиболее вероятными ингибиторами являются примеси в растворителях (влаги, перекиси эфиров и кислород воздуха), а также наличие окисной пленки на поверхности металлического магния.

В этой работе нами было изучено влияние добавок перекисей и воды на продолжительность указанного индукционного периода.

## Экспериментальная часть

Образование соответствующих перекисей в диэтиловом эфире и тетрагидрофуране осуществлялось следующим образом. В прозрачную стеклянную бутылку с пришлифованной пробкой до половины её объема наливается абсолютизированный растворитель и оставляется стоять на свету примерно на один месяц, в течении которого происходит заметная аутооксидация. Количественное определение содержания перекисей в приготовленных таким образом растворителях проводили по методам, описанным в <sup>1</sup>. Конкретная природа образовавшихся перекисей не устанавливалась и концентрация их выражалась количеством мг - эквивалентов в мл эфире. Перед проведением кинетических измерений к чистому растворителю добавлялось соответствующее количество раствора перекисей.

Очистка диэтилового эфира, тетрагидрофурана, н-бутил-бромид, бромбензола и магния описано в <sup>2,3</sup>.

Кинетические измерения проводились с использованием термографической методики. <sup>4,5,3</sup> Термограммы и полученные путем их обработки <sup>3</sup> кинетические кривые имели характерный S-образный вид. Константы скорости вычислялись по методу Рудакова <sup>3,6</sup> из наклона конечного линейного участка зависимости в координатах  $\lg \frac{\Delta T_0}{\Delta t}$  и  $t$ .

В случае, если растворитель содержит перекиси, в определенный момент времени реакционная смесь становится мутной и приобретает желтый цвет. Особенно четкое пожелтение наблюдается в среде тетрагидрофурана. Через некоторое время желтая окраска исчезает и тут же наблюдается бурное начало реакции (см. рис. I).

В таблице I в качестве примера приведены аналитические данные (содержание основного <sup>7</sup> и суммарного магния <sup>8</sup> и галогена, определённого по фолгарду) о составе реакционной смеси, содержащей перекиси.

На рисунке I нанесены результаты указанных анализов и приведена соответствующая термограмма реакции. Так как численные значения содержания галогена и суммарного магния

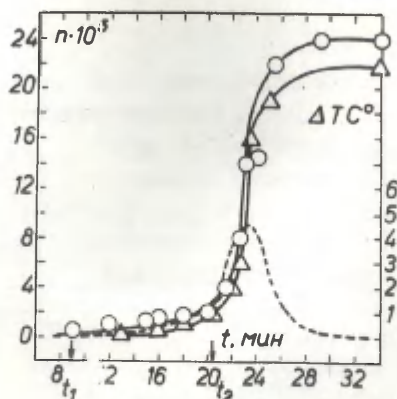


Рис. I. Кинетические кривые накопления суммарного и основного магния и термограмма (пунктир) для реакции н-бутилбромида с магнием в диэтиловом эфире, содержащем 10 мг-экв/л перекисей (см.табл.I).  $t_1$  и  $t_2$  моменты времени появления и исчезновения желтой окраски

О – суммарный магний

Δ – основной магний

практически совпадают, то приведены только значения последнего.

В качестве индукционного периода мы приняли промежуток времени от добавления галогенида к реакционной смеси до начала заметного повышения температуры.

Данные о зависимости продолжительности индукционного периода ( $\tau_1$ ) и "жёлтого" ( $\tau_2$ ) периодов от концентрации перекисей приведены в таблице 2 и 3.

В присутствии воды все термограммы имели характерный вид с двумя термическими максимумами. Добавки йода вида термограмм не меняли.

Количество воды в эфире определялось при помощи реактива Фишера.<sup>9</sup> Соответствующие данные приведены в табл.4.

Таблица I

Измерение состава реакционной смеси в ходе реакции между н-бутилбромидом и магнием. Исходный состав реакционной смеси: 40 мл диэтилового эфира (содержание перекисей – 10 мг-экв/л), навеска магния 1,5 г, концентрация н-бутилбромиды – 0,24 моль/л, температура термостата – 20°C. Индукционный период не элиминирован. Данные усреднены из нескольких параллельных измерений.

Время в мин.	Число г-экв основного магния $\cdot 10^5$	Число г-экв суммарного магния $\cdot 10^5$	Концентрация галогенида г-экв $\cdot 10^5$
5	0	0	0
9	0	0,4	0,4
11	0	–	0,6
12	–	1,0	–
13	0,1	–	–
14,5	–	1,2	–
15	–	1,2	1,0
15,5	–	–	1,2
16	0,55	1,5	1,5
18	1,0	1,7	1,8
20	–	2,0	–
20,5	1,90	–	2,8
21,5	–	4,0	4,0
22	4,0	–	4,0
22,5	6,0	8,0	12
23	–	14	–
23,5	15	–	17
24	–	14,6	–
25	19	–	22
29	–	24	24
34	21,8	24	24

Таблица 2

Зависимость индукционного ( $\tau_i$ ) и "жёлтого" ( $\tau_{\text{ж}}$ ) периодов от концентрации перекисей в диэтиловом эфире. Объем раствора 40 мл., навеска магния 1,5 г, исходная концентрация н-бутилбромида 0,2 моль/л, температура термостата 20°C

Содержание перекисей мг-экв/л	$\tau_i$ в МИН	$\tau_{\text{ж}}$ в МИН	$k \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$
1,2	3,8	1,25	1,87
2,5	4,4	2,25	1,74
3,7	5,0	3,20	1,65
5,0	6,0	4,2	1,80
7,5	7,4	6,0	1,80
10,0	9,0	7,2	1,62
11,0	11,1	8,5	1,58
12,5	13,8	9	1,79
13,7	25	10	1,79
16,2	~	-	- *

\*Реакция не начиналась по истечении двух суток

Таблица 3

Зависимость индукционного и желтого периодов от концентрации перекисей в присутствии йода. (Условия опыта те же, что в таблице 2).

Содержание перекисей мг-экв/л	$\tau_i$ в МИН	$\tau_{\text{ж}}$ в МИН	$k \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$
1,2	1,4	0,6	-
5,0	2,0	1,8	-
7,5	2,5	2,0	-
11,0	3,0	3,1	1,85
12,5	6,0	3,0	1,80
15	14	4,0	1,65
18	~	-	- *

\*Реакция не начиналась по истечении двух суток.



Таблица 4

Зависимость индукционного периода и константы скорости от содержания воды в диэтиловом эфире. Объем раствора - 40 мл, начальная концентрация н-бутилбромид - 0,2 моль/л, навеска магния 1,5 г, температура термостата - 20°C

Содержания воды в диэтиловом эфире моль/л	Длительность индукц. пер. в мин	$k \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$ /форм. 3/
$5,5 \cdot 10^{-3}$	12	0,90
$5,5 \cdot 10^{-3*}$	11,5	0,93
$11 \cdot 10^{-3}$	25	0,92
$15,4 \cdot 10^{-3}$	70	0,85
$15,4 \cdot 10^{-3*}$	68	0,90
$16,5 \cdot 10^{-3}$	220	0,87
$17,2 \cdot 10^{-3}$	∞	-

\*В присутствии металлического йода.

Таблица 5

Продолжительность индукционного периода и константы скорости реакции различных галогенидов с металлическим магнием в диэтиловом эфире (ДЭ) и в тетрагидрофуране (ТГФ). Температура термостата 20°C, объем раствора - 40 мл, навеска магния 1,5 г.

Галогенид	Исходная концентрация галогенида моль/л	Индукц. период в мин		$k \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$	
		ДЭ	ТГФ	ДЭ	ТГФ
$C_2H_5Br$	0,2	0,5	6,5	2,40	0,80
$n-C_3H_7Br$	0,2	0,5	8,2	1,82	0,81
$n-C_4H_9Br$	0,2	0,5	8,3	1,75	1,02
	1,0	0,5	-	-	-
	$0,2^*$	0,25	-	1,79	-
изо- $C_4H_9Br$	0,2	1,1	8,0	1,10	0,98
втор.- $C_4H_9Br$	0,2	1,3	7,8	1,41	0,99
трет.- $C_4H_9Br$	0,2	45	-	0,79	-
$C_6H_5Br$	0,2	30	2,2	0,92	0,94

\*В присутствии металлического йода.

В таблице 5 приведены данные о зависимости индукционного периода от строения галогенида в среде диэтилового эфира и тетрагидрофурана.

### Обсуждение результатов

В некоторых работах указывается, что индукционный период, при прочих одинаковых условиях, зависит как от строения радикала галогенида, так и от природы атома галогена.<sup>10</sup>

С другой стороны, с точки зрения выяснения природы индукционного периода, имеет важное значение то обстоятельство, что индукционный период может быть элиминирован, если осуществить реакцию в среде, где незадолго до этого уже прореагировала с магнием одна порция галогенида.<sup>II,4</sup> Это явление объяснено<sup>II</sup> исходя из предположения, что наличие индукционного периода вытекает из необходимости предварительной очистки поверхности магния. Нами было установлено, что при элиминировании индукционного периода замена на свежую уже участвовавший в реакции порции магния практически не влияет на вид кинетической кривой и скорость реакции.<sup>4</sup> Отсутствие индукционного периода показано и в работе<sup>I2</sup>, где реакция осуществлялась в вакууме с участием сублимированной пленки магния и чарообразного алкилгалогенида. Из этого следует, что индукционный период не связан необходимым образом с механизмом реакции, а является результатом воздействия устранимых побочных факторов. Указанное обстоятельство, а также S-образный вид кинетических кривых допускает предположение, что наличие индукционного периода связано с наличием в реакционной смеси ингибитора. Цепная реакция не может развиваться, пока практически весь ингибитор не прореагировал с радикалами, которые возникают за счет реакции инициирования. Элиминирование индукционного периода сводится к удалению ингибитора.

Известно, что при образовании реактива Гриньяра одними из мощных ингибиторов являются перекиси эфиров.

Как видно из наших экспериментальных данных, продолжительность индукционного периода заметно зависит от концентрации перекиси в реакционной смеси. В присутствии перекиси, в определенный момент времени реакционная смесь приобретает жёлтый цвет. Как интенсивность этого окрашивания, так и продолжительность жёлтого периода зависит от концентрации перекиси. Эти зависимости изображены на рис.2.

На рис.3 (табл.6) приведена зависимость обратных значений индукционного периода ( $1/\tau_i$ ) от концентрации перекисей.

Роль ингибитора в реакции образования реактива Гриньяра выполняет также вода.

Индукционный период заметно зависит от концентрации воды в реакционной среде и, после достижения определенной критической концентрации, реакция не инициируется вообще. Факт существования определенной концентрации воды, при которой индукционный период становится бесконечно длинным

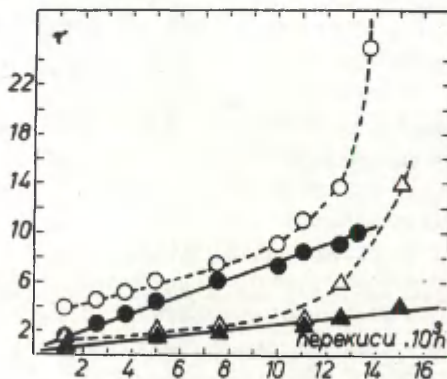


Рис. 2. Зависимость индукционного  $\tau_i$  и "жёлтого" периода  $\tau_j$  от концентрации перекиси. (Табл. 2, 3)  
 $\circ - \tau_i$ ;  $\bullet - \tau_j$ ;  $\Delta - \tau_i$  в присутствии йода;  
 $\blacktriangle - \tau_j$  в присутствии йода.

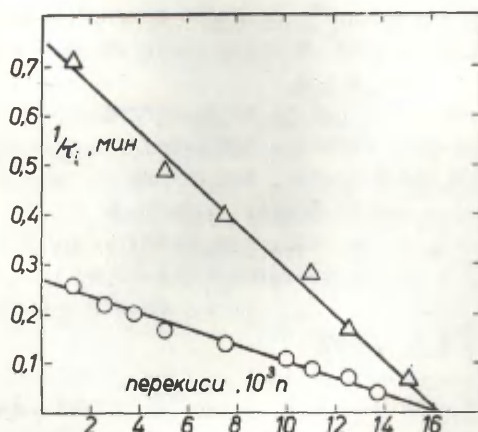


Рис. 3. Зависимость величины  $1/\tau_i$  (в мин) от концентрации перекиси.

○ -  $1/\tau_i$ ; △ -  $1/\tau_i$  в присутствии йода

Таблица 6

Обратные значения индукционного периода ( $1/\tau_i$ ) и концентрация перекисей для реакции н-бутилбромид с магнием в среде диэтилового эфира (об условиях опыта см. табл. 2)

Содержание перекисей мг-экв/л	$1/\tau_{i-I}$ в мин <sup>-1</sup>	$1/\tau_i$ в мин <sup>-1</sup> (в присутств. йода)
1,2	0,26	0,71
2,5	0,22	-
3,7	0,2	-
5,0	0,17	0,49
7,5	0,14	0,40
10,0	0,11	
11,0	0,09	0,28
12,5	0,07	0,17
13,7	0,04	-
15,0	-	0,07

отмечен и в работе,<sup>14</sup> согласно которой критическая концентрация воды зависит от поверхности магния, концентрации галогенида и температуры.

После индукционного периода, одновременно с первоначальным медленным повышением температуры в реакционной смеси, образуется белый осадок. Как сказано в работе<sup>13,14</sup> состав этого осадка соответствует  $MgBrOH \cdot 3H_2O$ .

При обработке данных об ингибирующем действии воды (табл. 4) в тех же координатах, которые использовались выше в случае перекиси, получается совершенно аналогичная картина (см. рис. 4 и 5, табл. 7).

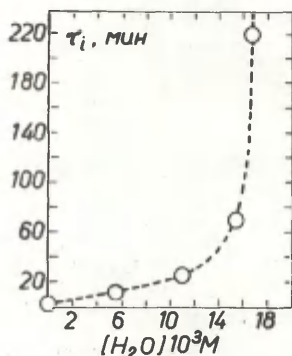


Рис. 4.

Зависимость индукционного периода  $\tau_i$  (в мин) от содержания воды в эфире при реакции н-бутилбромидом с магнием.

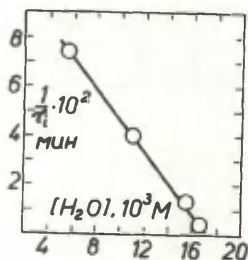


Рис. 5.

Зависимость величины  $1/\tau_i$  (в мин<sup>-1</sup>) от содержания воды в эфире

Таблица 7

Реакция н-бутилбромид с магнием в среде этилового эфира в присутствии воды (табл.4)  $\tau_1$  - индукционный период

Содержание воды в эфире, моль/л	$1/\tau_1 \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>
$5,5 \cdot 10^{-3}$	7,5
$11,0 \cdot 10^{-3}$	4,0
$15,4 \cdot 10^{-3}$	1,4
$16,5 \cdot 10^{-3}$	0,45

Таким образом в случае обоих изученных ингибиторов (вода и перекиси), наблюдается одна и та же закономерность - наличие обратной зависимости между продолжительностью индукционного периода и концентрацией ингибитора. Точка пересечения прямой в координатах  $1/\tau_1$  - концентрация ингибитора, с осью, на которую нанесена концентрация ингибитора, соответствует бесконечно длинному индукционному периоду. Мы пока не можем предложить какого-либо конкретного объяснения для описанной простой закономерности.

На кинетику собственно реакции образования магнийорганических соединений содержание перекисей в растворителе, очевидно, не влияет. Константы скорости реакции, рассчитанные после термического максимума по методу Рудакова, совпадают с соответствующими величинами, полученными при условии элиминирования индукционного периода.

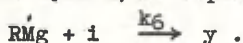
Если в качестве ингибитора выступает примесь воды, то полученные константы скорости оказываются, примерно, в два раза меньшими, чем в случае элиминирования индукционного периода. Кроме того, в присутствии воды на термограмме наблюдается два термических максимума. Это указывает на протекание двух последовательных экзотермических реакции. В связи с этим отметим, что Мейер с сотр.<sup>13,14</sup> изучая ингибирующее действие воды при образовании реактива Гриньяра, наблюдали, что после завершения индукционного периода сначала протекает реакция,



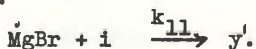
в результате которой часть воды реагирует с магнием и бутилбромидом, образуя белый осадок составом  $MgBrOH \cdot 3H_2O$  (последний не взаимодействует с реактивом Гриньяра). Только после этого происходит образование реактива Гриньяра, тут же разлагаемого оставшейся водой. Последний процесс также экзотермичен.

Из данных приведенных в таблице 5, следует, что в случае диэтилового эфира продолжительность индукционного периода существенно зависит от строения бромидов (от 0,5 до 30-40 мин.). В тетрагидрофуране этот эффект меньше (от 2,2 до 8.3 мин.).

Исходя из предложенной нами схемы <sup>3</sup> для механизма реакции, возможен обрыв цепей в результате взаимодействия свободных радикалов с активным ингибитором  $i$ . Если развитие цепи происходит по пути А, то обрыв цепи обусловлен реакцией:



В случае развития цепи по пути Б ингибитор реагирует с частицей  $BrMg$ :



Нами было предложено <sup>15</sup>, что в диэтиловом эфире доминирующим является путь А развития цепи, а в тетрагидрофуране — путь Б. Учитывая ранее приведенные схемы реакции <sup>3</sup>, можно заключить, что в первом случае строение радикала R может влиять на скорость реакции с ингибитором, а во втором случае прямое влияние природы радикала должно отсутствовать. Действительно, в случае ТГФ индукционный период незначительно зависит от заместителя R в бромиде.

Таким образом, повидимому, существует параллелизм между зависимостями от растворителя эффектов заместителей на константы скорости реакции образования реактива Гриньяра и на продолжительность индукционного периода этой реакции, в соответствии со схемой реакции с двумя параллельными путями (А и Б) развития цепи. <sup>3</sup>

## Л и т е р а т у р а

1. Ф.Критчвилд, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, Москва, 1965, стр.188.
2. А.Вайсбергер, Э.Проскаиер, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители. Москва, 1958. 338 и сл.
3. М.П.Хырак, В.А.Пальм, У.И.Соогенбитс, этот выпуск, стр. 705
4. В.А.Пальм, М.П.Хырак, ДАН СССР, 130 (6), 1260 (1960).
5. М.П.Хырак, В.А.Пальм, Труды по химии и химической технологии (Горький), 1961(I), 189.
6. Е.С.Рудаков, АН СССР, Кинетика и катализ, том. I, вып. 2 177 (1960).
7. H.Gilman, P.D.Wilkinson, W.F.Fishel, C.H.Meyers, J.Am. Chem.Soc., 45, 150 (1923).
8. Р.Прибил, Комплексоны в химическом анализе, Москва, 1955.
9. Дж.Митчелл, Д.Смит, Акватметрия, Издат. инлит., 1952.
0. M.S.Kharasch, O.Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, New-York, 1954.
1. F.Gzanski, M.Kilpatrick, J. Org. Chem., 5, 264 (1940).
2. Y.Gault, Tetrahedron Letters. 1966(1), 67.
3. M.Meyer, C.Shimodaira, Compt.rend. 244, (10), 1378 (1957).
4. M.Meyer, C.Shimodaira, Compt.rend. 243, (12), 846 (1956).
5. М.П.Хырак, В.А.Пальм, У.И.Соогенбитс, этот выпуск, стр. 717

# КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ - СТРУКТУРА В РЯДУ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Б.А.Трофимов, В.Б.Модонов, Т.Н.Баженова,  
Н.А.Недоля, В.В.Кейко

(Институт органической химии СО АН СССР, Иркутск)

Поступило 25 ноября 1974 г.

Проведен корреляционный анализ связи дипольных моментов (ДМ) ряда виниловых эфиров,  $\text{ROCH=CH}_2$  (R - главным образом, алкил), о индукционными ( $\sigma^*$ ), гиперконъюгационными ( $\Delta n$ ) и различными стерическими константами по уравнениям множественной и парной корреляции. Установлено, что наилучшая связь наблюдается между ДМ и  $\Delta n$ -константой. Это объяснено изменением  $\pi$ -составляющей ДМ под влиянием ближних стерических взаимодействий.

Недавно [1,2], нами обнаружена довольно неожиданная зависимость дипольного момента (ДМ) виниловых эфиров,  $\text{ROCH=CH}_2$  (R - главным образом, алкил), от строения радикала. Для объяснения этого явления нами было привлечено представление об изменении  $\pi$ -момента при нарушении копланарности, а также понятие о поперечной поляризации двойной связи под влиянием электрического поля, ориентированного под некоторым углом к плоскости двойной связи [2]. Довольно тесная линейная связь между величинами ДМ и стерическими или индукционными константами алкильных радикалов говорит о правоте таких предположений. Однако, поскольку индукционные ( $\sigma^*$ ) и стерические ( $E_s^0$ ) константы обычных алкилов линейно связаны друг с другом, сохраняется неопределенность

относительно истинной природы эффекта, определяющего изменение ДМ. Поэтому было желательно провести более четкий корреляционный анализ связи ДМ с различными константами заместителей в расширенной серии соединений. Такого рода работа была сделана, и ниже обсуждаются ее результаты.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице I приведены величины ДМ ( $\mu$ ), определенные методом Гедестранда в октане при 25°C для 17 виниловых эфиров; там же помещены  $\sigma^*$ ,  $\Delta n$  и различные стерические константы заместителей (R); для  $C_5H_{11}$ -н.  $\sigma^*$  принята равной -0.12 /1/. Остальные пояснения даны в примечании к табл. I, либо оговорены в предыдущих статьях (сравни /6/).

Диэлектрическая проницаемость растворов измерялась на приборе "Тангенс-2М" методом биений на частоте 1.0 Мгц, а плотность растворов определялась методом гидростатического взвешивания с помощью торзионных весов непосредственно в диалькометре. Некоторые значения  $\mu$  (табл. I) незначительно отличаются от ранее опубликованных /1,2/ - это результат повторных измерений. Точность значений  $\mu$  лежит в пределах  $\pm 0.02$  Д.

Данные таблицы I обрабатывались методом наименьших квадратов по следующему основному корреляционному уравнению:

$$\mu = a_0 + a_1 \sigma^* + a_2 \Delta n + a_3 E_s \quad (I)$$

Определялись коэффициенты регрессии ( $a_i$ ), их дисперсии, коэффициент корреляции (R или r) и средневыворочная дисперсия (стандартное отклонение),  $S_0$ . Были рассчитаны все возможные двухаргументные комбинации и парные корреляции ( $\mu = b_0 + b_1 x_i$ , где  $x_i = \sigma^*, \Delta n, E_s^0$ ), причем для всех уравнений использовались три типа  $E_s$  [ $E_s^0(R)$ ,  $E_s^0(CH_2R)$  и  $E_s^*/3$ ]. Данные табл. I обрабатывались в виде трех выборок:

- I - вся серия (I-I7)
- II - соединения I-I0, I3-I5, I7
- III - соединения I-I0.

ТАБЛИЦА I. Дипольные моменты виниловых эфиров и константы заместителей, R

№	R	$\mu, D$	$\rho^x$	$\Delta n$	$E_s^0(R)$	$E_s^0(CH_2R)$	$E_s^x(a)$
1	CH <sub>3</sub>	1.11	0	3	0	-0.27	0
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.19	-0.10	2.4	-0.27	-0.56	0.07
3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -н.	1.19	-0.115	2.4	-0.56	-0.59	0.49
4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -изо	1.48	-0.19	1.8	-0.85	-1.13	0.49
5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -н.	1.20	-0.13	2.4	-0.59	-0.60	0.5(и)
6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -изо	1.14	-0.125	2.4	-1.13	-0.60	1.05
7	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -трет.	1.79	-0.30	1.2	-2.14	-1.94	3.60
8	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -н.	1.22	-0.12	2.4	-0.60(а)	-0.60	0.5(и)
9	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -трет.	1.84	-0.315	1.2	-3.0(а)	-2.5	4.15
10	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -цикло	1.64	-0.26	1.8	-1.19	-1.18	0.5(и)
11	CH <sub>2</sub> =CH	1.10	+0.59	1.8(и)	-0.9(и)	-0.7	0.5(и)
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.41	+0.60	1.8(и)	-0.9(и)	-0.71	0.5(и)
13	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <sup>б</sup> )	1.20	+0.16(в)	2.4	-0.60(и)	-0.60(и)	0.5(и)
14	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( <sup>б</sup> )	1.12	-0.13(в)	2.4	-0.60(и)	-0.60(и)	0.5(и)
15	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ( <sup>б</sup> )	1.26	-0.32(г)	2.4(и)	-2.0(и)	-2.0(и)	1.6(и)
16	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <sup>б</sup> )	1.31	-0.17(г)	2.4	-0.60(и)	-0.60(и)	0.5(и)
17	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( <sup>б</sup> )	1.04	-0.13(г)	2.4	-0.60(и)	-0.60(и)	0.5(и)



В таблицу 2 сведены параметры лучших множественных регрессий для этих выборок. Другие комбинации, имеющие худшие показатели качества ( $R$  и  $S_0$ ) и плохо определенные коэффициенты регрессии ( $a_j$ ) не рассматриваются. Лучшие парные корреляции представлены в таблице 3.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Данные таблицы 2 показывают, что многопараметровые корреляции выборок I и III не заслуживают детального обсуждения, т.к. имеют плохие показатели качества (особенно выборка I) и ненадежные коэффициенты регрессии. Только два момента, возможно, заслуживают здесь внимания: (а) в корреляционных уравнениях для всей серии статистически хорошо определены только гиперконъюгационные члены (по критерию Стьюдента), и (б) все члены уравнения становятся статистически ненадежными при переходе к наиболее ограниченной выборке III, что является следствием неортогональности аргументов для этой серии. Наибольшую информацию дают корреляции выборки II. Во-первых, некоторые из них (строки 5-8 сверху) представляют более тесные зависимости по сравнению с другими корреляциями таблицы 2. Во-вторых, во всех уравнениях этого набора гиперконъюгационные члены определены лучше, чем таковые в уравнениях для всей серии (выборка I). В-третьих, зависимость ДМ от структуры (строки 5-8) с

---

Примечание к таблице I:

<sup>а</sup>Из работы /3/; <sup>б</sup>синтезированы Н.Н.Власовой и И.И.Цеханской; <sup>в</sup>рассчитаны по/4/; <sup>г</sup>рассчитаны по /5/; <sup>д</sup>принято, что связь  $C=C$  вступает в гиперконъюгацию как две  $C-C$  связи; <sup>ж</sup>принято, что  $Si-C$  связь вступает в гиперконъюгацию аналогично  $C-C$  связи; <sup>з</sup>аппроксимация, основанная на значениях  $E_0^\circ$  для  $C_4H_9$ -трет. и  $(C_2H_5)_3C$ ; <sup>и</sup>аппроксимация, основанная на структурной аналогии; <sup>к</sup>принята как для  $C_3H_7$ -изо.



ТАБЛИЦА 2. Параметры лучших многоаргументных регрессий для различных выборок

Выборка	Комбинация аргументов	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	R	$S_0$
I	$\bar{U}^x, \Delta n, E_s^0(R)$	2.20 $\pm 0.12$	-0.18 $\pm 0.11$	-0.43 $\pm 0.11$	-0.01 $\pm 0.07$	0.860	0.13
	$\bar{U}^x, \Delta n, E_s^0(CH_2R)$	2.06 $\pm 0.13$	-0.14 $\pm 0.11$	-0.38 $\pm 0.11$	-0.05 $\pm 0.09$	0.864	0.12
	$\bar{U}^x, \Delta n, E_s^x$	2.11 $\pm 0.14$	-0.16 $\pm 0.11$	-0.398 $\pm 0.11$	0.02 $\pm 0.05$	0.862	0.12
	$\bar{U}^x, \Delta n$	2.22 $\pm 0.13$	-0.20 $\pm 0.07$	-0.45 $\pm 0.07$	-	0.860	0.12
II	$\bar{U}^x, \Delta n, E_s^0(R)$	2.40 $\pm 0.16$	0.45 $\pm 0.06$	-0.48 $\pm 0.06$	-0.05 $\pm 0.04$	0.963	0.07
	$\bar{U}^x, \Delta n, E_s^0(CH_2R)$	2.26 $\pm 0.15$	0.46 $\pm 0.06$	-0.44 $\pm 0.06$	-0.10 $\pm 0.05$	0.969	0.07
	$\bar{U}^x, \Delta n, E_s^x$	2.44 $\pm 0.16$	0.38 $\pm 0.07$	-0.50 $\pm 0.07$	0.01 $\pm 0.03$	0.960	0.09
	$\bar{U}^x, \Delta n$	2.49 $\pm 0.16$	0.37 $\pm 0.04$	-0.53 $\pm 0.04$	-	0.959	0.08
	$\Delta n, E_s^0(R)$	2.26	-	-0.50 $\pm 0.08$	-0.007 $\pm 0.05$	0.942	0.14
	$\Delta n, E_s^0(CH_2R)$	2.17	-	-0.48 $\pm 0.10$	-0.04 $\pm 0.06$	0.943	0.15
	$\Delta n, E_s^x$	2.29	-	-0.52 $\pm 0.09$	-0.002 $\pm 0.04$	0.942	0.17
III	$\bar{U}^x, \Delta n, E_s^0(CH_2R)$	1.09 $\pm 1.17$	-1.16 $\pm 0.23$	-0.05 $\pm 0.10$	-0.18 $\pm 0.10$	0.972	0.08
	$\bar{U}^x, E_s^0(R)$	0.93 $\pm 0.60$	-2.27 $\pm 0.60$	-	-0.03 $\pm 0.06$	0.954	0.13
	$\bar{U}^x, E_s^0(CH_2R)$	0.93 $\pm 0.59$	-1.28 $\pm 0.59$	-	-0.19 $\pm 0.07$	0.972	0.14

учетом статистической значимости коэффициентов регрессии выражается следующим уравнением:

$$\mu = 2.49 + 0.37(\pm 0.16)\bar{U}^x - 0.53(\pm 0.04)\Delta n \quad (2)$$

$$R = 0.959, S_0 = 0.08$$

Хотя индукционный член здесь почти не значим, это уравнение в дальнейшем поможет сделать более обоснованный выбор среди парных корреляций.

Теперь необходимо ответить на вопрос почему регрессии выборки I более рассеяны. Возможно, это является следствием грубой аппроксимации некоторых констант заместителей для соединений II-I7, особенно для трех последних членов серии (если не ставить под сомнение чистоту кремнийсодержащих эфиров I3-I7).

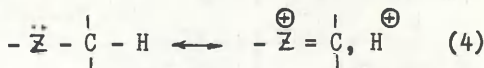
Перейдем к рассмотрению парных корреляций (табл.3). И в этом случае ДМ связан в основном с гиперконъюгационным параметром. Хотя корреляции выборки III примерно равнозначны, все же предпочтение следует отдать зависимости  $\mu - \Delta n$ , поскольку такая зависимость доминирует и в выборке II. Это также полностью согласуется с результатами множественной корреляции, особенно с уравнением (2).

Таким образом, зависимость ДМ - структура для этой серии наилучшим образом описывается следующим уравнением:

$$\mu = 2.36 - 0.47 \Delta n \quad (3)$$

$$r = 0.96, S_0^2 = 0.007, S_f^2 = 0.002$$

Мы далеки от мысли считать это доказательством конъюгационной природы изменений ДМ. Для объяснения полученных результатов можно попытаться привлечь высказанное нами ранее предположение о возможности акцепторной гиперконъюгации между связями C-H и элементами, имеющими неподеленные электронные пары /I,6/:



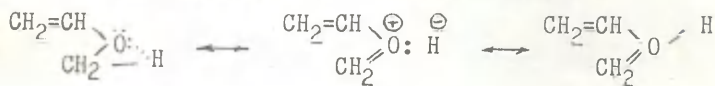
Однако в свете этих понятий нелегко объяснить, почему ДМ виниловых эфиров существенно зависит от температуры

/7/ (если эта зависимость не имеет обычной конформационной, т.е. стерической, природы). Представлением об акцепторной гиперконъюгации также не удастся объяснить (без дополнительных предположений) увеличение заряда на  $\beta$ -углеродном атоме винильной группы с увеличением  $\Delta n$ , зафиксированное  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопией /8/. Все это позволяет с достаточной вероятностью считать, что уравнение (3) имеет скорее стерическую, чем электронную природу.\*

ТАБЛИЦА 3. Параметры лучших парных корреляций для различных выборок

Выборка	Аргумент	$b_0$	$b_I$	$r$	$S_0^2$	$S_I^2$
I	$E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$	1.04	-0.29	0.742	0.03	0.005
II	$\Delta n$	2.38	-0.49	0.942	0.008	0.002
	$E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$	1.10	-0.31	0.790	0.03	0.005
III	$\rho^x$	0.93	-2.70	0.952	0.008	0.093
	$\Delta n$	2.36	-0.47	0.959	0.007	0.002
	$E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$	1.00	-0.38	0.954	0.008	0.002

\*/ Альтернативный подход, представленный взаимодействием (4), может получить право на жизнь, если принять, что это взаимодействие усиливает  $\text{Sp}^2$ -гибридизацию атома кислорода и несмотря на некоторый положительный заряд на этом атоме, улучшает условия для  $\pi$ -р перекрывания:



В самом деле, величина  $\Delta\pi$  как истинная мера разветвленности алкила должна быть его характеристической константой, скажем, первого порядка, учитывающей стерическое напряжение, создаваемое алкилами внутри молекулы независимо от воздействия извне. Возможно, было бы разумным разделить стерический эффект на два отдельных взаимодействия - ближнее и дальнее с  $\Delta\pi$  и  $E_s$  константами соответственно. В таком случае уравнение (3) можно было бы легко интерпретировать как результат изменения  $T$ -момента, обусловленного ближним стерическим взаимодействием в окрестности  $C_{sp^2}-O$  связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов, М.Э.Ясельман, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров, Г.Н.Ванюхин, М.М.Овчинникова, Реакц. способн. орган. соедин., 6, 4(22), 934 (1969).
2. Б.А.Трофимов, В.Б.Модонов, М.Г.Воронков, ДАН СССР, 211, 3, 608 (1973).
3. R.Fellous, R.Luft, A.Puill, Tetrahedron Letters, 1972, 221.
4. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского университета, 1966.
5. А.Н.Егорочкин, Ю.Д.Семчиков, Н.С.Вязанкин, С.Я.Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 152.
6. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, С.Е.Коростова, Э.И.Косицына, О.Н.Вылегжанин, Н.А.Недоля, М.Г.Воронков, Реакц. способн. орган. соедин., 8, 4(30), 1047 (1971).
7. O.N.Vylegjanin, V.B.Modonov and B.A.Trofimov, Tetrahedron Letters, 22, 2243 (1972).
8. Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин, В.М.Бжезовский, Н.К.Гусарова, Д.Ф.Кушнарв, С.В.Амосова, Реакц. способн. орган. соедин., в печати.